

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HEBERT HIROSHI SATO

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DAS LIGAS DE
Ti-Nb ANODIZADAS PARA APLICAÇÃO MÉDICA**

CURITIBA

2015

HEBERT HIROSHI SATO

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DAS LIGAS DE
Ti-Nb ANODIZADAS PARA APLICAÇÃO MÉDICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Neide Kazue Kuromoto

CURITIBA

2015

SA25p

Sato, Hebert Hiroshi
propriedades mecânicas e tribológicas das ligas de Ti-Nb anodizadas para aplicação
médica / Hebert Hiroshi Sato. – Curitiba, 2015.
84 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica, 2015.

Orientadora: Neide Kazue Kuromoto.

1. Ligas Ti-Nb. 2. Anodização. 3. Módulo de elasticidade. 4. Coeficiente de atrito.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Kuromoto, Neide Kazue. III. Título.

CDD: 620.189322

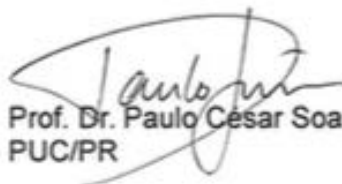
TERMO DE APROVAÇÃO

HEBERT HIROSHI SATO

PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE LIGAS DE Ti-Nb ANODIZADAS PARA APLICAÇÃO MÉDICA

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

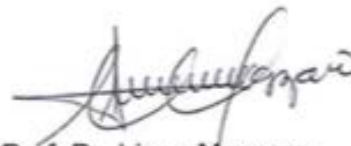
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Paulo César Soares Junior
PUC/PR



Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
UEPG



Prof. Dr. Irineu Mazzaro
UFPR

Curitiba, 13 de março de 2015.

Dedico este mestrado à minha família...

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à minha orientadora, professora Neide, pelo carinho e firmeza na condução de todo o processo de pesquisa. Mas principalmente pela força nos difíceis momentos vividos durante este processo.

Ao Governo do Estado do Paraná, pela possibilidade de licença e remuneração durante o tempo de duração do Mestrado.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Sr. Márcio, pela paciência e orientação em todos os momentos que precisei.

Ao amigo Douglas, que foi minha sustentação nas situações mais complicadas e difíceis.

À Aline, Luciane, Karly, Bruno, Athayde, Prof. Paulo (PUC), Prof. Laurindo (PUC), Ana Paula Vaz, Gabriel, equipe do centro de microscopia eletrônica por toda a base e auxílio oferecidos.

Ao prof. Carlos Roberto Grandini e ao Dr. Pedro B. Kuroda, ambos da UNESP/campus de Bauru, pela confecção das ligas binárias.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento do metal nióbio.

A Fundação Araucária (convênio n.º 685/2014, projeto 42466) pelo apoio financeiro.

Aos professores do Mestrado por toda sua ajuda na construção do trabalho.

Enfim, agradeço a todos que de um modo ou de outro passaram por mim nesta difícil jornada.

RESUMO

O titânio (Ti) e suas ligas são bastante utilizados para fabricação de implantes dentários e próteses ortopédicas. Uma alternativa para o emprego de biomateriais metálicos na ortopedia são as ligas de titânio-nióbio (Ti-Nb), devido a sua excelente biocompatibilidade, e do ponto de vista econômico, devido à produção do Nb no Brasil em alta escala. Para estas aplicações específicas os metais devem possuir propriedades adequadas, tais como toxicidade zero, boas propriedades mecânicas (módulo de elasticidade próximo ao do osso humano), e de resistência à corrosão. Outro fator relevante a ser considerado é a recuperação rápida do paciente, que é conseguida através da diminuição do tempo de osseointegração entre o implante metálico e o osso, isto é, a superfície que estará em contato com o osso deverá ser bioativa para induzir o crescimento das células. Existem vários métodos para aumentar a bioatividade do Ti de forma a diminuir o tempo de convalescença do paciente. Esses tratamentos superficiais resultam em superfícies com morfologias, rugosidades e propriedades mecânicas diferentes. O presente estudo teve como objetivo modificar a superfície de uma liga de Ti-Nb com a intenção de torná-la bioativa usando a técnica a oxidação anódica (OA), que foi realizada usando o ácido fosfórico 1mol/L, sob modo potencioestático (250V/60s). Foram avaliadas a morfologia do filme anódico e elementos químicos presentes (MEV), as fases presentes (DRX e espectroscopia Raman), as propriedades mecânicas (indentação instrumentada), tribológicas (análise da taxa de desgaste e coeficiente de atrito) e de bioatividade *in vitro* (SBF). A superfície oxidada se apresentou com morfologia rugosa e porosa e enriquecida com P. Verificou-se que as ligas Ti-Nb apresentaram durezas mais elevadas e módulos de elasticidade mais baixos quando comparadas ao Ti comercialmente puro. Com relação aos testes tribológicos, não foram observadas diferenças significativas no coeficiente de atrito das várias superfícies analisadas e verificou-se que a taxa de desgaste foi mais baixa para a liga com 10% de Nb em relação a liga com 20% de Nb. Além da baixa taxa de desgaste essa liga se mostrou mais bioativa em solução de SBF do que a liga contendo 20% de Nb.

Palavras-chave: Ligas Ti-Nb. Anodização. Módulo de Elasticidade. Coeficiente de Atrito. Taxa de Desgaste.

ABSTRACT

Titanium (Ti) and its alloys are widely used for the manufacture of dental implants and orthopedic prostheses. An alternative to the use of metallic biomaterials in orthopedics are the titanium-niobium alloy (Ti-Nb) due to its excellent biocompatibility, and from the economic point of view, due to the production of Nb in Brazil on a large scale. For these specific applications the metal must have suitable properties such as zero toxicity, good mechanical properties (elastic modulus close to that of human bone) and corrosion resistance. Another important factor to be considered is the quick recovery of the patient, which is achieved by reducing the osseointegration time between the metal implant and bone, i.e. the surface that will be in contact with the bone must be bioactive to induce growth cells. There are several methods to increase the bioactivity of Ti in way to decrease the recovery of the patient. These surface treatments result in surfaces morphologies, different roughness and mechanical properties. This study aimed to modify the surface of Ti-Nb alloy with the intention of making it bioactive using the anodic oxidation (OA) technique, which was performed using phosphoric acid 1 mol / L, under potentiostatic mode (250V / 60s). It was evaluated the morphology and chemical elements present on the anodic film (SEM), the crystalline structure (XRD and Raman spectroscopy), mechanical (instrumented indentation) and tribological properties (analysis of the wear rate and friction coefficient) and the surface bioactivity *in vitro* (SBF). The oxidized surface presented rough and porous morphology, enriched with P and without great differences with increasing Nb content. It was found that the Ti-Nb alloys exhibited higher hardness and lower elastic modulus when compared to commercially pure Ti. Concerning the tribological tests, no significant differences were observed in the friction coefficient of the various surfaces studied and it was found that the wear rate was lower for the alloy with 10% Nb compared with 20% of Nb. Besides the low wear rate this alloy was more bioactive in SBF solution than the alloy containing 20% Nb.

Keywords: Ti-Nb Alloys. Anodizing. Elastic Modulus. Friction Coefficient. Wear Rate.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	- PRÓTESE FEITA DE MADEIRA DATADA DE 1065-740 A.C....	18
FIGURA 2	- REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DAS FORMAS ALOTRÓPICAS DO TITÂNIO PELO MÉTODO DAS ESFERAS (a) FASE A-HEXAGONAL COMPACTA E (b) FASE B-CÚBICA DE CORPO CENTRADO	22
FIGURA 3	- DIAGRAMA DE FASES DA LIGA TI-NB	24
FIGURA 4	- FORNO UTILIZADO PARA A OBTENÇÃO DAS LIGAS TI-NB: (a)VISÃO GERAL (b) PARTE INTERNA DO FORNO	41
FIGURA 5	- LIGA TI-NB OBTIDA APÓS FORJAMENTO ROTATIVO E TRATAMENTO TÉRMICO.....	42
FIGURA 6	- (a) POLITRIZ AROTEC USADA NO LIXAMENTO/ POLIMENTO DAS AMOSTRAS. (b) LAVADORA ULTRAS-SÔNICA USADA PARA LIMPEZA DAS AMOSTRAS.....	43
FIGURA 7	- (a) MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA A OXIDAÇÃO ANÓDICA, EVIDENCIANDO A CUBA DE ACRÍLICO, PLACA AGITADORA E FONTE DE ALIMENTAÇÃO. (b) DETALHE DO PARAFUSO QUE PRENDE A AMOSTRA, NA PARTE EXTERNA DA CUBA.....	45
FIGURA 8	- EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OS TESTES DE TRIBOLOGIA: TRIBÔMETRO LINEAR RECÍPROCO. EM DESTAQUE AMOSTRAS APÓS O ENSAIO.....	47
FIGURA 9	- MAPAS QUÍMICOS OBTIDOS POR ANÁLISE DE EDS: (a) LIGA DE TI-10%NB (b) LIGA DE TI-20%NB. A COR VERDE CORRESPONDE AO NB E A VERMELHA AO TI.....	50
FIGURA 10	- MICROSCOPIA ÓPTICA DA LIGA BINÁRIA TI-NB APÓS ATAQUE QUÍMICO: (a) E (b) 10% DE NB (c) E (d) 20% DE NB.....	51
FIGURA 11	- DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA LIGA TI-10%NB (CURVA VERMELHA) E TI-20%NB (CURVA AZUL)...	52
FIGURA 12	- DUREZA EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO, OBTIDA PELA TÉCNICA DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA PARA DIFERENTES MATERIAIS: TI-20%NB (CURVA AZUL), TI-10%NB (CURVA VERMELHA), TI (CURVA	

	PRETA), NB (CURVA VERDE).....	53
FIGURA 13	- MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO, OBTIDA PELA TÉCNICA DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA PARA DIFERENTES MATERIAIS: TI-20%NB (CURVA AZUL), TI-10%NB (CURVA VERMELHA), TI (CURVA PRETA), NB (CURVA VERDE).....	54
FIGURA 14	- MORFOLOGIA DAS SUPERFÍCIES DAS LIGAS DE TI-NB OXIDADAS: (A-C) TI-10%NB, (D-F) TI-20%NB, OBTIDAS EM DIFERENTES AUMENTOS.....	56
FIGURA 15	- MORFOLOGIA DOS FILMES ANÓDICOS EVIDENCIANDO OS ELEMENTOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DAS LIGAS TI-NB, IDENTIFICADOS POR EDS: (a) TI-10%NB, (b) TI-20%NB.....	57
FIGURA 16	- DIFRATOGRAMA DAS LIGAS DE TI-NB APÓS A ANODIZAÇÃO E DOS PICOS REFERENTES AS FASES ANATASE E RUTÍLIO DO ÓXIDO DE TITÂNIO.....	59
FIGURA 17	- ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS DE TI-10%NB ANODIZADAS EM ELETRÓLITO DE ÁCIDO FOSFÓRICO, 250V/60S.....	60
FIGURA 18	- ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS TI-20%NB ANODIZADAS OBTIDAS EM ELETRÓLITO DE ÁCIDO FOSFÓRICO, 250V/60S.....	61
FIGURA 19	- DUREZA EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO, OBTIDA PELA TÉCNICA DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA PARA DIFERENTES MATERIAIS APÓS OXIDAÇÃO ANÓDICA: TI-20%NB (CURVA AZUL), TI-10%NB (CURVA VERMELHA), TI (CURVA PRETA).....	62
FIGURA 20	- MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO, OBTIDA PELA TÉCNICA DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA PARA DIFERENTES MATERIAIS APÓS OXIDAÇÃO ANÓDICA: TI-20%NB (CURVA AZUL), TI-10%NB (CURVA VERMELHA), TI (CURVA PRETA).....	62

FIGURA 21	- VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO EM FUNÇÃO DA DISTANCIA DE DESLIZAMENTO DAS SUPERFÍCIES.....	64
FIGURA 22	- COEFICIENTE DE ATRITO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO DAS SUPERFÍCIES ANODIZADAS DAS LIGAS TI-10% NB (CURVA VERMELHA), TI-20% NB (CURVA AZUL) E TI-CP POLIDO (CURVA PRETA).....	65
FIGURA 23	- IMAGENS DAS TRILHAS DE DESGASTE DO ENSAIO DE TRIBOLOGIA COM CARGA NORMAL DE 2N. (a) TI; (b) TI 10%NB; (c) TI 20%NB.....	66
FIGURA 24	- IMAGENS DAS TRILHAS DE DESGASTE DO ENSAIO DE TRIBOLOGIA COM CARGA NORMAL DE 2N NA SUPERFÍCIE DA LIGA TI 10%NB OXIDADA E ANÁLISE POR EDS NO INTERIOR DA TRILHA.	67
FIGURA 25	- IMAGENS DAS TRILHAS DE DESGASTE DO ENSAIO DE TRIBOLOGIA COM CARGA NORMAL DE 2N NA SUPERFÍCIE DA LIGA TI 20%NB OXIDADA E ANÁLISE POR EDS NO INTERIOR DA TRILHA.....	68
FIGURA 26	- SUPERFÍCIE DA LIGA COM 10% DE NB APÓS 30 DIAS DE IMERSÃO EM SBF. SUPERFÍCIE ORIGINAL - TI-CP (a), SUPERFÍCIE ANODIZADA (b) (c) (d) EM DIFERENTES AMPLIAÇÕES, EDS DO FILME ANÓDICO (e).....	70
FIGURA 27	- SUPERFÍCIE DA LIGA COM 20% DE NB APÓS 30 DIAS DE IMERSÃO EM SBF. SUPERFÍCIE ORIGINAL - TI-CP (a), SUPERFÍCIE ANODIZADA (b) (c) (d) EM DIFERENTES AMPLIAÇÕES, EDS DO FILME ANÓDICO (e).....	71

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	- PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DO TITÂNIO PURO.....	21
TABELA 2	- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO, SEGUNDO A NORMA ASTM F67-88.....	22
TABELA 3	- PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DO NIÓBIO	23
TABELA 4	- VALORES DE MEDIDAS DE DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE.	35
TABELA 5	- REAGENTES UTILIZADOS PARA A PREPARAÇÃO DE 1L DE SBF.....	48
TABELA 6	- PROPORÇÃO PERCENTUAL DOS ELEMENTOS PRESENTES NAS LIGAS TI-NB.....	49
TABELA 7	- DENSIDADE DAS LIGAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NIÓBIO.	50
TABELA 8	- MEDIDAS DA RUGOSIDADE E ESPESSURA DAS AMOSTRAS OXIDADAS.....	58
TABELA 9	- TAXA DE DESGASTE DO TI-CP, DAS LIGAS TI-NB POLIDAS E DAS LIGAS ANODIZADAS.....	22

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL	- Alumínio
CO	- Cobalto
CR	- Cromo
DRX	- Difração de raios X
E	- Módulo de Elasticidade
EDS	- Espectroscopia de raios X por energia dispersiva.
GPa –	- Gigapascal (10^9 Pa)
H -	- Dureza
HA	- Hidroxiapatita
H ₃ PO ₄	- Ácido fosfórico
JCPDS	- Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
Mo	- Molibdênio
Nb	- Nióbio
NB ₂ O ₅	- Pentóxido de nióbio
O	- Oxigênio
OA	- Oxidação anódica
R _a	- Rugosidade Média
SBF	- Simulated body fluid
TI	- Titânio
TI-cp	- Titânio comercialmente puro
TI-Nb	- Liga titânio-nióbio
TI-10%Nb	- Liga de titânio com 10% em peso de nióbio
TI-20%Nb AO	- Liga de titânio com 20% em peso de nióbio anodizada
TI-10%Nb AO	- Liga de titânio com 10% em peso de nióbio anodizada
TI-20%Nb	- Liga de titânio com 20% em peso de nióbio
TiO ₂	- Dióxido de titânio
V	- Vanádio
ZR	- Zircônio

LISTA DE SÍMBOLOS

- α - Fase cristalina hexagonal compacta do titânio.
- α' - Fase de transição martensítica do titânio
- α'' - Fase metaestável de transição martensítica do titânio
- β - Fase cristalina cúbica de corpo centrado do titânio
- μ - Coeficiente de atrito

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 BIOMATERIAIS.....	18
2.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	20
2.3 NIÓBIO	23
2.4 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE	28
2.4.1 Oxidação por plasma eletrolítico (PEO)	28
2.4.2 Ensaios de Bioatividade	32
2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS	34
3. OBJETIVOS	39
3.1 OBJETIVO GERAL.....	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS.....	40
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
4.4 OXIDAÇÃO ANÓDICA.....	44
4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL.....	45
4.6 MEDIDA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL.....	45
4.7 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	46
4.8 TRIBOLOGIA.....	46
4.9 TESTES DE BIOATIVIDADE <i>IN VITRO</i>	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS LIGAS	49
5.1.1 Análise química e microestrutural	49
5.1.2 Propriedades mecânicas	53
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANODIZADAS	55
5.2.1 Análise morfológica e estrutural.....	55
5.2.2 Propriedades mecânicas	61
5.2.3 Tribologia	63
5.2.4 Testes de bioatividade <i>in vitro</i>	69

6. CONCLUSÕES	74
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais que possam substituir partes do corpo humano que foram destruídas ou danificadas conduziu inúmeros cientistas das mais diferentes áreas à pesquisa de novos materiais utilizados para implantes.

O avanço nas técnicas de caracterização de materiais e nos procedimentos médicos trouxeram para a população uma melhora na sua qualidade de vida, grande parte no que se refere a uso de próteses e implantes para devolver a funcionalidade a tecidos de pacientes que sofreram traumas ou, de alguma outra forma, tiveram algum prejuízo a sua saúde. São vários os materiais usados para a fabricação destes dispositivos. Alguns dispositivos podem acompanhar a pessoa por toda sua vida ou então serem substituídos ao final de sua vida útil por uma nova prótese.

O titânio (Ti) e suas ligas são bastante utilizados para fabricação de implantes dentários e próteses ortopédicas. No caso de próteses ortopédicas, as ligas de Ti são mais indicadas, pois a adição de elementos de liga melhora significativamente suas propriedades mecânicas. A liga de Ti-6Al-4V é o material mais empregado como biomaterial devido a alta resistência à corrosão e comportamento mecânico otimizado. Entretanto há uma preocupação na dissolução de seus elementos, pois pesquisas recentes mostraram que o vanádio isolado tem causado efeitos citotóxicos e reações adversas nos tecidos (Mal de Alzheimer), assim como o alumínio foi associado a problemas neurológicos (neuropatias) (CORRÊA, 2014).

Uma alternativa para o emprego de biomateriais metálicos na ortopedia são as ligas de titânio-nióbio (Ti-Nb), devido a sua excelente biocompatibilidade, e devido a produção do Nb no Brasil em alta escala (ALEIXO, 2006; CASAGRANDE, 2011). A adição de nióbio ao titânio pode diminuir o módulo de elasticidade da liga. Se este diferir de modo significativo na relação entre o implante e o osso, a transferência de tensão entre eles não será homogênea. Trata-se do fenômeno conhecido por *stress shielding*. Um baixo valor no módulo de elasticidade pode resultar na melhor distribuição de tensões entre o osso e o implante, evitando desta forma a sua perda. Outro fato que torna atraente a pesquisa destas ligas é que o Brasil possui as maiores jazidas de Nb, possibilitando no futuro, a produção do material a custo reduzido. Devido a estas características, muitos trabalhos tem sido realizados sobre

a liga Ti-Nb, e também com a com a adição de outros elementos tais como O, Mo, Zr, de forma a melhorar ainda mais suas propriedades mecânicas (CORRÊA, 2014).

Para melhorar o poder de ancoragem da superfície do implante metálico ao osso, quando implantado, modificações são realizadas na sua superfície. Dentre os vários tipos de tratamentos superficiais para tornar bioativa a superfície do titânio, destaca-se a oxidação anódica (CUI et al, 2009; KOKUBO et al, 2006; PARK et al, 2007; CHEN et al, 2009; NARAYANAN et al, 2007; SONG et al, 2009; KUROMOTO et al, 2007; SANTOS Jr, 2007). A técnica de anodização é uma técnica de baixo custo, com boa reprodutibilidade e produção de um filme. Entretanto devido ao número de variáveis envolvidas no processo tais como eletrólito utilizado, concentração do eletrólito, tempo de anodização, tensão e/ou corrente aplicadas, temperatura e velocidade de agitação, ainda há interesse no estudo desta técnica como tratamento superficial para biomateriais. Este tratamento aumenta a rugosidade superficial e, conseqüentemente, favorece a adesão das células devido ao aumento da área de contato (HEON-SEOK et al, 2006), melhora também as propriedades mecânicas (De SOUZA et al, 2011, SOARES et al, 2008) e o grau de bioatividade da superfície (SOARES et al, 2012).

Torna-se importante o estudo do desgaste que estas próteses poderão sofrer baseando-se nas cargas máximas que deverão ser suportadas através da biomecânica e qual o comportamento esperado ao longo do tempo. A otimização de uma superfície para ser usada em implantes de uma forma geral, com a adição de um metal com grande abundância no país, que atenda as propriedades mecânicas, desgaste e de bioatividade pode contribuir para aumentar o acesso da população a esses dispositivos trazendo uma melhora na sua qualidade de vida.

A adição de Nb ao Ti tem resultado em ligas biocompatíveis, com boas propriedades mecânicas e de corrosão, espera-se que o tratamento superficial sobre as mesmas resultem em uma melhora nas propriedades mecânicas e de bioatividade. Assim sendo o presente trabalho se propõe em produzir filmes anódicos nas ligas de Ti-Nb de forma a obter uma superfície bioativa com boas propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade mais próximo ao do osso) e baixa taxa de desgaste.

Foram avaliadas a morfologia do filme anódico e elementos químicos presentes (Microscopia eletrônica de varredura - MEV), fases presentes (Difração de raios X - DRX e espectroscopia Raman), as propriedades mecânicas (indentação

instrumentada), tribológicas (análise da taxa de desgaste e coeficiente de atrito) e de bioatividade *in vitro* (solução *Simulated body fluid* - SBF). Pretende-se analisar as diferenças entre as superfícies oxidadas e não oxidadas e identificar qual das superfícies apresenta maior potencial para aplicação médica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMATERIAIS

Para a correção de traumas e substituição de partes do corpo, em muitos casos, há a necessidade da utilização de materiais que substituam ou completem partes do corpo humano. Há relatos históricos de imobilização tipo *tala* em múmias egípcias (HELENA et al, 2005). Em uma escavação na antiga cidade de Tebas, Egito, foi encontrada uma prótese de dedo do pé, formada a partir de materiais naturais datados de 1065-740 a.C., como mostrada a seguir (FIGURA 1).

FIGURA 1 - PRÓTESE FEITA DE MADEIRA DATADA DE 1065 – 740 A.C



FONTE: SILVA, 2010

Nos séculos IV e V a.C. os Fenícios efetuavam prótese dentárias costuradas com fios de ouro como a peça *Gaillardot* (dois dentes implantados em substituição a outros dois perdidos) que pode ser encontrada no museu do Louvre, França. Nos anos seguintes algumas descobertas foram feitas no âmbito da medicina e odontologia, mas somente no início do século XX, após as “grandes guerras”, o desenvolvimento de materiais com funcionalidade adequada à utilização do corpo humano foi iniciado. Na tentativa de evitar a amputação de membros dos soldados que haviam perdido suas funções, materiais disponíveis na época foram utilizados como implantes e os resultados obtidos foram desastrosos (SCHNEIDER, 2001).

A partir do início do século XIX os materiais para implantes começaram a ser amplamente utilizados na odontologia e medicina. Os materiais utilizados para tais aplicações são chamados de biomateriais (CAMILO et al, 2012).

Inicialmente o termo biomaterial foi definido como sendo um material não vivo, usado como dispositivo médico, projetado para interagir com sistemas biológicos. Esta definição apresentava algumas controvérsias, pois sua amplitude

restringia-se apenas a materiais não vivos. Atualmente, uma definição amplamente aceita sobre biomateriais é qualquer material, natural ou artificial, que compreende o todo ou uma parte de uma estrutura viva ou um dispositivo biomédico que executa, acrescenta ou substitui uma função natural (MAIA, 2010).

Estes materiais devem apresentar um conjunto de propriedades físicas, químicas e biológicas que permitam desempenhar a função desejada, além de estimular uma resposta adequada dos tecidos vivos (KAWACHI et al, 2000).

Conforme a resposta do meio biológico, os biomateriais podem se classificados como bioinertes, biotoleráveis e bioativos. Os materiais bioinertes e biotoleráveis induzem uma resposta do meio biológico de encapsulação do implante por uma camada de tecido fibroso não aderente, que impossibilita a interação direta entre implante e meio, podendo levar à instabilidade e falha. Os materiais bioativos são capazes de interagir intimamente com o meio sem a intervenção de tecido fibroso. Uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo possibilita a formação de uma ligação química entre o material e o próprio tecido vivo, também chamada de bioadesão (GUASTALDI et al , 2010).

No que se refere ao tipo de material, os biomateriais podem ser metais, cerâmicos, polímeros e compósitos. Os biomateriais metálicos mais utilizados para implantes ortopédicos são os aços inoxidáveis, as ligas a base de cobalto-cromo (Co-Cr) e o titânio e as suas ligas.

O titânio e as suas ligas apresentam boa biocompatibilidade, excelente resistência à corrosão e propriedades mecânicas favoráveis, os quais são considerados como requisitos importantes para a aplicação de um biomaterial. Outro fator importante para o sucesso da aplicação de um biomaterial é a bioatividade. De acordo com Korkusuz e Korkusuz (2004) a bioatividade pode ser definida como a habilidade de um material de ser compatível e de interagir de modo benéfico com sistemas biológicos. Isso significa que um material bioativo é em primeiro lugar biocompatível, como no caso do titânio, e, além disso, apresenta um modo de interação ativo e benéfico com o meio biológico. No caso de implantes dentários e ortopédicos isso se reflete na rápida osseointegração do implante.

O contato direto entre osso vivo e o implante, em nível observável com microscópio óptico, pode ser chamado de osseointegração. No entanto, uma definição de osseointegração foi proposta em 1985 como sendo "uma ligação estrutural e funcional entre tecido ósseo sadio e a superfície de um implante",

desenvolvida com base em experiências clínicas odontológicas na década de 1970 (BRANEMARK, 1985).

Ao selecionar um biomaterial, deve-se levar em conta a importante propriedade mecânica do módulo de elasticidade para evitar o fenômeno “stress shielding”, ou “mismatch” que, quando ocorre, gera uma atrofia óssea que leva à perda do implante e ainda a uma nova fratura óssea. O osso humano possui módulo de elasticidade inferior ao dos biomateriais metálicos. O aço inoxidável e a liga Co-Cr, por exemplo, possuem valores respectivos de 210 GPa e 180 GPa, respectivamente. O titânio, mesmo possuindo módulo de elasticidade com valores equivalentes à metade, ou seja, 100 GPa, ainda supera consideravelmente o do osso humano, cujo valor está entre 10 e 30 GPa. Assim, mostra-se vantajosa a aplicação de materiais metálicos – como novas ligas a base de titânio – com módulos de elasticidade inferiores aos utilizados comercialmente (GEETHA, 2009).

2.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O Titânio, do latim *titans*, foi primeiramente descoberto em 1791, no mineral *ilmenita* (FeTiO_3), pelo reverendo inglês Willian Gregor. Mais tarde, em 1795, ele foi redescoberto no mineral conhecido por *rutilo* (TiO_2) pelo alemão Martin Heirich Klaproth, que o batizou de titânio. Seu nome surge da mitologia grega em homenagem ao primeiro filho de Gaia (a deusa da terra - mãe Terra). O metal era tido como curiosidade até 1946 quando Willian Justin Kroll mostrou que ele podia ser obtido comercialmente pela redução do TiCl_4 com magnésio metálico - processo conhecido como Kroll. Este método ainda é muito empregado atualmente. O processo Kroll utiliza o minério de titânio (rutila ou ilmenita) que será transformado em TiCl_4 pela cloração em leito fluidizado na presença de coque. O TiCl_4 então reage com o magnésio metálico formando titânio metálico sólido e cloreto de magnésio (LAMOTTE et al, 2011).

O titânio é o nono elemento, em abundância, na crosta terrestre (6320 ppm). O titânio é um elemento de transição da TABELA periódica do grupo IVB e pode formar compostos bivalentes, trivalentes e tetravalentes. A valência variável é uma das características dos elementos de transição, pois possuem os orbitais eletrônicos externos incompletos. A TABELA 1 apresenta resumidamente as principais propriedades do titânio (LIU, X., et al., 2004).

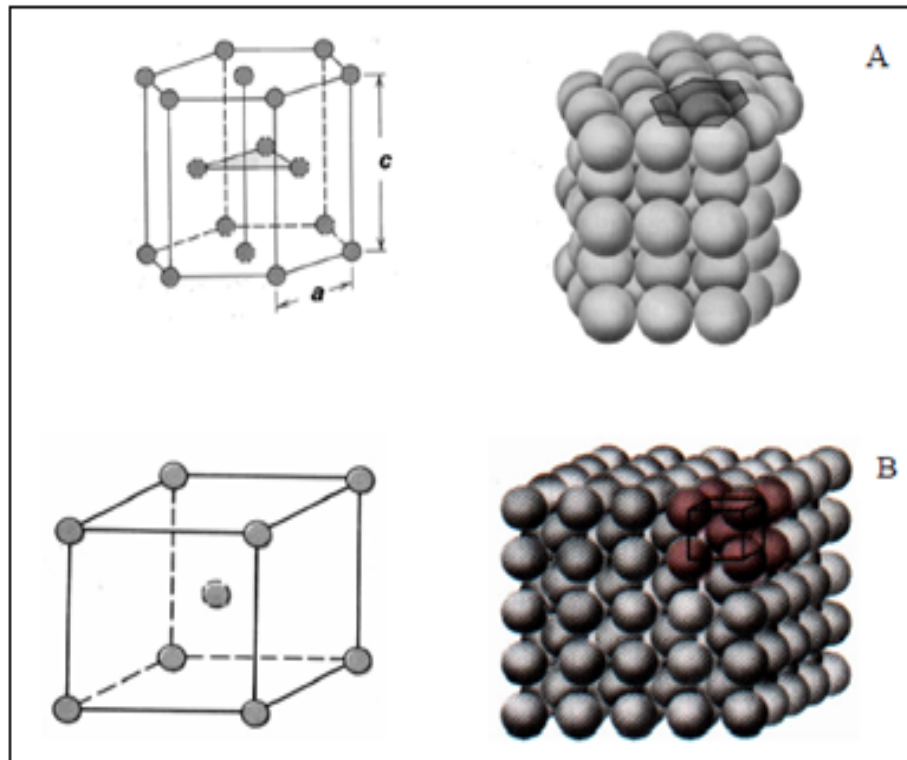
TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DO TITÂNIO PURO

Propriedades	Ti cp
Número atômico	22
Peso atômico	47,9
Cor	Cinza escuro
Densidade	4,51 g/cm ³
Ponto de fusão	1668 ± 10°C
Ponto de ebulição	3260°C
Dureza	HBR 70 a 74
Módulo de cisalhamento	45 GPa
Resistência à tração	520 MPa
Módulo de Elasticidade	107 GN/m ²
Eletronegatividade	1,6
Estrutura cristalina	HCP, para T < 882°C CCC, para T > 882°C
Raio Atômico (nm)	0,145
Raio iônico(nm)	0,068
Configuração eletrônica	[Ar] 3d ² 4s ²
Estados de oxidação instáveis ou de existência duvidosa	(II), (-I) e (0)
Estado de oxidação caracterizado mas de menor importância	III
Estado de oxidação mais abundante e estável	IV

FONTE: LIU, et al., 2004

O Ti possui duas formas cristalográficas: à temperatura ambiente, o titânio metálico possui estrutura hexagonal compacta (HCP), denominada fase alfa (α); em torno de 882°C passa por uma transformação cristalina tornando-se uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), chamada fase beta (β), estável até o ponto de fusão do metal em torno de 1660°C. A FIGURA 2 ilustra estas estruturas.

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DAS FORMAS ALOTRÓPICAS DO TITÂNIO PELO MÉTODO DAS ESFERAS (A) FASE A-HEXAGONAL COMPACTA E (B) FASE B-CÚBICA DE CORPO CENTRADO



FONTE: CALLISTER, 2002.

As propriedades físicas do titânio comercialmente puro (Ti-cp) podem variar conforme a quantidade de elementos presentes. Pode ser classificado em quatro graus, de acordo com o teor de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, ferro e carbono presentes. A TABELA 2 apresenta as composições químicas máximas para cada tipo, segundo a norma ASTM F67-88. Cada uma destas fases denota o tipo geral de microestrutura presente após o tratamento térmico e o processamento da liga.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO

Elemento intersticial	Composição (% massa/massa)			
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50
Carbono	0,10	0,10	0,10	0,10
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40

FONTE: NORMA ASTM F67-88.

2.3 NIÓBIO

Nióbio, seu nome vem em homenagem a Niobe, na mitologia grega, a filha do rei Tantâlo (filho de Zeus). Descoberto em 1801, pelo químico inglês Charles Hatchett, seu trabalho iniciou com minerais que se encontravam, desde 1753, no Museu Britânico de Londres. Estes foram trazidos da América em 1734 por John Winthrop e doados a Hans Sloane. Charles Hatchett isolou o óxido deste mineral e o chamou de colômbio, e o mineral do qual foi extraído, de colombita, em homenagem a América. Não obstante, anos mais tarde, Henrich Rose, mineralogista e químico alemão, após um estudo elaborado sobre a columbita, observou a presença de dois elementos distintos, o Tântalo e o Nióbio. Somente em 1950, a União da química Pura e Aplicada (IUPAC) aprovou nióbio como nome oficial, mais de 100 anos após sua descoberta. Em 1905, o químico alemão W. Von Bolton produziu pela primeira vez o nióbio em estado puro, o que possibilitou buscar aplicações para o elemento. O nióbio é o trigésimo segundo elemento em abundância na crosta terrestre (20 ppm). Algumas de suas características estão apresentadas na TABELA 3 (SOUSA et al, 2013).

A adição de alguns elementos de liga pode alterar a temperatura de transformação de fase. Enquanto elementos definidos como α -estabilizadores ou alfa-gênicos (metais dos grupos IIIA e IVA e os elementos intersticiais hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio) tendem a aumentar a temperatura da transformação alotrópica, outros elementos, definidos como β -estabilizadores ou beta-gênicos (metais de transição: vanádio, tântalo, nióbio, molibdênio, magnésio, cobre, cromo, ferro e os metais nobres) fazem a mesma diminuir. Como exemplo da adição de elemento de liga onde ambas as fases coexistem podemos citar as ligas de Ti/Nb.

TABELA 3 - PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DO NIÓBIO

		Continua
Nome do elemento	Nióbio	
Símbolo	Nb	
Número atômico	41	
Peso atômico (u.m.a.)	92,91	
Densidade do sólido (g/cm ³)	8,57	
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado (CCC)	
Raio Atômico (nm)	0,143	
Raio iônico (nm)	0,069	
Configuração eletrônica	[Kr] 4 d ³ 5s ²	
Estados de oxidação instáveis ou de existência duvidosa	-I, 0, II, IV	

TABELA 3 - PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DO NIÓBIO

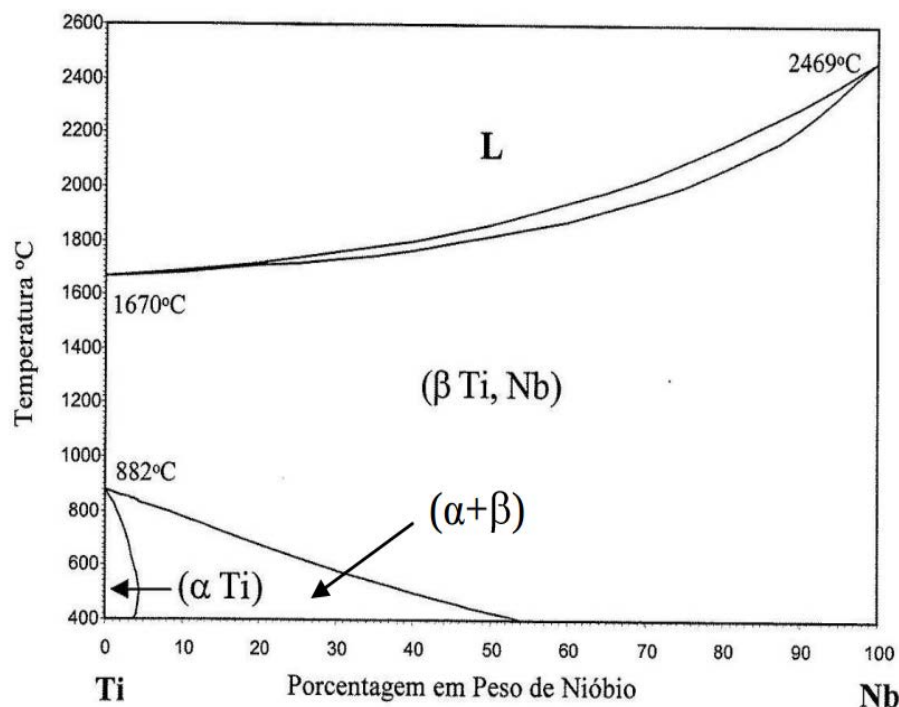
	Conclusão
Estados de oxidação caracterizado mas de menor importância	III
Estado de oxidação mais abundante e estável	V

FONTE: SOUSA ET AL, 2013.

A FIGURA 3 ilustra o diagrama de fases para a liga Ti-Nb. Na medida em que a fase β é resfriada rapidamente até alcançar temperaturas baixas o suficiente, estruturas martensíticas são formadas, decorrentes de um processo de transformação de fases sem difusão. Esta transformação martensítica pode aumentar levemente a resistência mecânica em relação à fase α . Nas ligas de titânio, as fases martensíticas são caracterizadas pela formação de estruturas de agulhas muito finas, resultado do processo de nucleação livre de difusão atômica (ALEIXO, 2006).

Por sua vez, dois tipos de estruturas martensíticas podem ser formadas quando as ligas contêm elementos betagênicos tais como Mo, Nb, Ta e V (TANG, 2000). O tipo α' (estrutura hexagonal) será formado quando houver baixos teores de elemento de liga. E quando o teor for elevado, será formado o tipo α'' (estrutura ortorrômbica).

FIGURA 3 - DIAGRAMA DE FASES DA LIGA TI-NB



FONTE: METALS HANDBOOK, VOL 13, 1991.

LEE et al. (2002) estudaram a microestrutura, as propriedades mecânicas e comportamento corrosivo de uma série de ligas binárias Ti-Nb com conteúdos de Nb até 35% (peso), com ênfase colocada na relação estrutura-propriedade das ligas. Os resultados indicaram que a estrutura cristalina e morfologia das ligas Ti-Nb são sensíveis ao conteúdo de Nb. As ligas contendo 15% (peso) ou menos de Nb são dominadas por uma fase α' hexagonal com estrutura martensítica acicular. Quando o conteúdo aumenta para 17,5-25% (peso) de Nb, as ligas são compostas, principalmente, de uma fase ortorrômbica α'' . Com 27,5% (peso) de Nb, a fase beta meta estável começa a ser mantida. Com teor de Nb superiores a 30% (peso), a fase beta equi-axial é quase totalmente mantida.

Nas situações em que um implante (caso dos ortopédicos), é submetido a altas solicitações mecânicas, o uso das ligas de titânio é mais adequado, pois a adição de elementos de liga melhora significativamente suas propriedades mecânicas. A liga Ti-6Al-4V (Ti CP grau 5) é uma das ligas mais utilizadas na área biomédica com melhores propriedades para essas aplicações, quando comparado ao titânio puro. No entanto, pesquisas recentes mostraram que o vanádio tem causado efeitos citotóxicos e reações adversas nos tecidos (Mal de Alzheimer), assim como o alumínio foi associado a problemas neurológicos (neuropatias) (CORRÊA, 2014).

Como já dito, uma alternativa para o emprego de biomateriais metálicos são as ligas de titânio-nióbio (Ti-Nb), devido a sua excelente biocompatibilidade. Outra característica importante é a obtenção de ligas com módulos de elasticidade mais próximos dos valores dos ossos (ALEIXO, 2006; CASAGRANDE, 2011). Um baixo valor no módulo de elasticidade pode resultar na melhor distribuição de tensões entre o osso e o implante. Na literatura brasileira existem muitos estudos sobre a caracterização mecânica, microestrutural e de corrosão dessas ligas, como descrito a seguir.

Cremasco (2008) realizou seu estudo com foco na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas de Ti-35%Nb para aplicação como biomaterial. Para isso analisou os efeitos da taxa de resfriamento a partir da fusão na microestrutura de ligas Ti-Nb. E observando que a taxa de resfriamento aplicada a amostras a partir de altas temperaturas é fundamental na definição da microestrutura, afetando de maneira significativa o comportamento mecânico das amostras. Em um estudo semelhante sobre o efeito da taxa de resfriamento sobre a

microestrutura da liga Ti-20%Nb, foi observado que os valores de dureza aumentavam enquanto os valores do módulo de elasticidade diminuam com o aumento da taxa de resfriamento (AFONSO, et al. 2007).

Metikoš-Hukovic et al. (2003) e Silva (2014) estudaram a influência do nióbio na passividade de implantes de titânio em solução fisiológica. A adição de nióbio tem um efeito no aumento da resistência à corrosão. Os cátions de nióbio, localizados na rede cristalina do TiO_2 , provocam uma diminuição na concentração de ânions gerados pela oxidação de titânio, dessa forma, ligas de Ti-Nb são mais resistentes à corrosão.

Shapira et al. (2003), estudaram o efeito da concentração de nióbio no crescimento de osteoblastos na superfície da liga, verificando melhores resultados para ligas Ti-Nb do que para a liga Ti-6Al-4V.

Lee et al. (2002) estudaram a relação propriedades/estrutura das ligas de Ti-Nb submetidas a condições específicas de resfriamento, observando que a estrutura cristalina e a morfologia das ligas de Ti-Nb dependem fortemente da quantidade de nióbio na liga. Todas as concentrações de nióbio estudadas apresentaram excelente resistência à corrosão na solução Hank a 37°C.

Wang et al. (2009) estudaram a resistência à corrosão de ligas Ti-27%Nb oxidadas, observando que o filme formado na superfície da liga é muito estável, sendo composto de TiO_2 e Nb_2O_5 . A resistência à corrosão dessa liga é superior à resistência à corrosão apresentada pelo Ti-cp.

Silva (2010) estudou amostras de ligas a base de titânio, com 5% e 10% em peso de nióbio com dopagem de oxigênio. Foi possível concluir que: há uma tendência de aumento da densidade com a concentração de oxigênio e uma forte influência do teor de nióbio na densidade das ligas estudadas; os difratogramas de raios X apresentaram picos referentes a uma estrutura do tipo HCP, referentes à fase α do titânio, não sofrendo influência significativa da quantidade de oxigênio. Os valores de dureza sofrem um aumento com as concentrações de oxigênio e de nióbio na liga; o módulo de elasticidade para as amostras de Ti-cp indicam uma diminuição com o aumento da concentração de oxigênio; os testes de citotoxicidade indicaram que as ligas Ti-5%Nb e Ti-10%Nb são biocompatíveis.

Casagrande (2011) estudou ligas de Ti obtidas pelo processo de metalurgia do pó. Foram realizadas mistura dos pós de titânio (Ti) e nióbio (Nb) em proporções distintas para viabilizar a aplicação deste produto na área da medicina. Os

resultados da pesquisa mostraram que as amostras sinterizadas pelo processo da metalurgia do pó levaram à obtenção de peças de alta porosidade (de acordo com a densidade teórica). O ensaio de compressão mostrou um baixo módulo de elasticidade em função da porosidade alta, e os resultados foram considerados insuficientes se comparados à resistência óssea. A dureza também não foi considerada ideal em função da alta porosidade.

No trabalho de Calin et al. (2014) foi avaliado o efeito da adições de índio nas características estruturais e no modulo de elasticidade de uma liga Ti-40%Nb por métodos experimentais e teóricos. Foi observado que a adição de até 5.2% de índio, em peso, leva a uma diminuição do módulo de elasticidade de 69 GPa para 49 GPa, cujo valor é mais próximo de um osso cortical (<30 GPa) do que de vários metais.

Li-Juang et al., (2009) investigaram a microestrutura e as propriedades mecânicas das ligas binárias de Ti-Nb, para aplicações em próteses dentárias, com teores de nióbio variando entre 5% e 20%. Os resultados experimentais indicaram que a estrutura cristalina e a morfologia das ligas de Ti-Nb são sensíveis aos teores de nióbio. Quando o conteúdo de Nb é de 5%, uma estrutura acicular α é observada. Quando o conteúdo Nb é de 10%, grãos equiaxiais finos e grãos aciculares α são observados. Para o conteúdo de Nb de 15% apenas o grão de cristal equiaxial α é observado. Quando a liga contém 20% de Nb, grãos equiaxiais e dendríticos são observados. Nessas ligas o aumento do teor de Nb modificou a microestrutura das ligas de Ti-Nb e diminuiu significativamente módulo de elasticidade de compressão. A liga Ti-20Nb mostrou a maior resistência à compressão e a liga Ti-5Nb mostrou a melhor plasticidade.

A literatura tem mostrado que a superfície do metal tem papel importante na interação do implante com o tecido ósseo. As características superficiais que melhoram essa interação osso/implante, e consequentemente, resultou na osseointegração são: composição química da superfície, porosidade, topografia superficial, cristalinidade, molhabilidade, energia de superfície e compatibilidade mecânica. Essas mudanças na superfície podem ser obtidas através dos tratamentos superficiais. (HIGNETT et. al., 1987, WANG et al., 2009)

2.4 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

Os tratamentos superficiais podem ser realizados para melhorar a compatibilidade biológica do material, tornando-o bioativo. O objetivo da modificação superficial é alcançar uma topografia superficial específica e rugosa, remover contaminantes da superfície e/ou melhorar a adesão. Alguns métodos mecânicos de modificação da superfície são jateamento, implantação iônica, usinagem e polimento, que envolvem um tratamento físico ou remoção da superfície do material. Entre os métodos químicos estão: tratamento químico, tratamento eletroquímico (oxidação anódica), sol-gel e modificação bioquímica. Nos tratamentos químicos, eletroquímico e modificações bioquímicas, as reações ocorrem na interface entre a superfície e a solução. A técnica de anodização (oxidação anódica) é uma das técnicas mais utilizadas para melhorar a bioatividade do Ti e, consequentemente diminuir o tempo de convalescença do paciente. Trata-se de uma técnica de baixo custo e de boa reprodutibilidade. Os filmes anódicos obtidos estão bem aderidos na superfície (YANG et al; 2004, CHEN et al, 2009; LIMA,2012; SOARES et al, 2012; KUROMOTO et al, 2015).

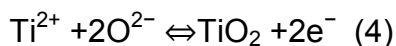
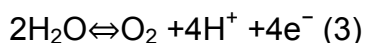
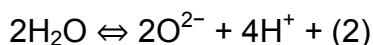
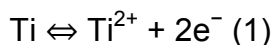
2.4.1 Oxidação por plasma eletrolítico (PEO)

A anodização consiste na transformação da superfície de um metal em uma camada de óxido por meio da passagem de corrente elétrica. Esta camada não apenas protege o material, como permite a coloração com uma ampla gama de tonalidades. As condições de anodização e a natureza do eletrólito influem de modo significativo nesta relação da cor com a espessura da camada de óxido. Ao alterar qualquer parâmetro nestas condições, a cor da camada pode se modificar. Colorações distintas se apresentam, com frequência, para espessuras idênticas quando em diferentes eletrólitos. A cor resultante pode sofrer influência não apenas da luz que nele interfere como também da estrutura cristalina do filme (rutilo, anatásio ou broquita). A célula eletroquímica caracteriza-se como um dispositivo que abriga reações de oxi-redução, que permitem a interconversão de energia química e elétrica. Ela pode ser galvânica ou eletrolítica. Na célula galvânica o processo ocorre espontaneamente, tendo como produto um trabalho elétrico. Na eletrolítica a

eletricidade deve ser aplicada para permitir uma reação química – por exemplo, na eletrólise.

A oxidação por plasma eletrolítico (PEO) é uma técnica eletroquímica de modificação de superfície que consiste na imersão de dois eletrodos em uma solução eletrolítica com uma alta tensão aplicada e envolve a anodização onde numerosas centelhas (sparks) são produzidas continuamente ao longo da superfície do revestimento em formação, acompanhada por liberação de gás. A reação química é induzida nos locais de descarga devido ao aumento da temperatura, modificando a estrutura, composição e morfologia dos revestimentos de óxido. A composição e a concentração do eletrólito desempenham um papel crucial na obtenção dos revestimentos de óxido desejados por PEO (PETKOVÍČ, et al., 2011) Esse revestimento, é composto por uma camada exterior porosa e uma camada interior compacta na qual a composição e espessura dependem da natureza do eletrólito (VENUGOPAL et al., 2012), geralmente a oxidação é realizada em uma célula eletroquímica, que tem uma configuração de dois eletrodos (ânodo de titânio, cátodo de platina ou titânio).

As principais reações químicas que ocorrem durante o processo de anodização do titânio estão listadas nas Equações (1) a (4), (BRUNETTE et al., 2001).



A grande afinidade do titânio com o oxigênio permite seu revestimento de modo espontâneo por um fino filme de TiO_2 ; o processo eletroquímico da anodização torna mais espesso este filme de óxido. Quando elevados, os potenciais anódicos permitem formar uma camada interna de filme TiO_2 devido à migração dos íons O_2^-/OH^- para a interface do metal com o filme. Os íons Ti^{4+} que se originam do substrato de Ti formam uma camada interna no filme anódico ao migrarem à interface filme/eletrólito. Normalmente, os óxidos cristalinos possuem maior resistividade iônica, exigindo a presença de campos elétricos de maior valor que o dos óxidos amorfos. (HABAZAKI et al, 2003).

Os parâmetros eletroquímicos da oxidação anódica afetam significativamente o comportamento do crescimento e as propriedades dos filmes. O potencial do anodo e a corrente elétrica podem alterar o processo de transferência de ânions, durante a anodização, como também determinar a espessura, a morfologia da superfície e a microestrutura dos revestimentos anódicos. Apesar da facilidade na reprodução desta técnica, o processo de anodização depende de muitas outras variáveis que não somente envolvem o eletrólito e a densidade de corrente, mas também temperatura, concentração do eletrólito, distância entre os eletrodos, grau de agitação da solução, etc. (LIU et al, 2012). As propriedades químicas e estruturais dos óxidos anódicos se diferenciam de acordo com os diferentes ácidos utilizados como eletrólitos.

Yang et al (2004) fizeram um estudo sobre a influência do potencial na anodização de superfícies de titânio comercialmente puro em eletrólito de H_2SO_4 com diferentes concentrações. Eles observaram que com o aumento da voltagem aplicada (90 V, 155 V e 180 V) e da concentração do eletrólito (0,5M-3M), ocorreu um aumento da porosidade e tamanho de poros na superfície oxidada. Esse aumento foi devido ao fenômeno da ruptura dielétrica do filme anódico, que ocorreu por volta de 105 V. Também verificaram a presença das estruturas cristalinas dos óxidos de titânio na forma de anatásio e rutilo, sendo que à 90 V, foi observada somente a fase anatase e à 180 V, somente rutilo. Com a variação da concentração do eletrólito ácido as fases anatase e rutilo foram observadas em todas as superfícies modificadas.

Chen et al (2009) utilizaram como eletrólito uma solução de H_3PO_4 1M para anodizar superfícies de Ti-cp. Eles verificaram a mesma influência da diferença de potencial na porosidade e tamanho de poros dos filmes anodizados. Foi observado que além da influência do potencial aplicado na morfologia do filme anódico, a variação do potencial influenciou também na formação das estruturas cristalinas. Os filmes anodizados à 100 V mostraram-se muito finos e a 200 V (quando se observou o início da ruptura dielétrica) e 300 V, os filmes tornaram-se mais porosos. Quanto às estruturas cristalinas, somente a fase anatase foi observada.

Park et al (2007) anodizaram o Ti-cp usando o modo galvanostático, isto é, com a aplicação de uma corrente constante. As superfícies foram preparadas para formar dois grupos de óxido usando eletrólitos ácidos: um grupo foi obtido pela anodização em H_2SO_4 1M e outro pela anodização em H_3PO_4 1M, com diferentes

densidades de corrente. No primeiro grupo de amostras (H_2SO_4 1M) os autores observaram que a porosidade e tamanho de poros não foram alterados com a variação da densidade de corrente e estes se formaram uniformemente na superfície do Ti. Com relação ao eletrólito de ácido fosfórico observaram que a morfologia dos filmes anódicos sofreu influência da corrente aplicada. As fases do TiO_2 , anatase e rutilo, foram formadas nos filmes anodizados em ácido sulfúrico enquanto que na superfície oxidada obtida com ácido fosfórico foi observada apenas a formação de fosfato de titânio (TiP_2O_7).

Cui et al (2009) fizeram um estudo sobre os filmes anódicos de TiO_2 obtidos com quatro eletrólitos: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético e sulfato de sódio sob modo potencioestático, com diferentes voltagens. Observaram também a dependência da porosidade e do tamanho de poros com a voltagem aplicada. Verificaram que a rugosidade do filme anódico foi mais alta quando o Ti cp foi anodizado em sulfato de sódio. Com relação às fases do TiO_2 observaram que os filmes anodizados em ácido sulfúrico consistiram de anatase e rutilo, e que com o aumento da tensão, somente a fase do rutilo foi observada. Nas superfícies obtidas com o ácido fosfórico e acético observaram que o filme formado era amorfo (fases anatase e/ou rutilo não foram observadas). Nas superfícies anodizadas com o eletrólito de sulfato de sódio observou-se a presença predominante de rutilo. Soares et al. (2012) também analisaram a superfície do titânio oxidado em sulfato de sódio 1M, com voltagem de 100 V e verificaram, através de difração de raios x, que a fase predominante no filme anódico foi o rutilo.

Melo (2003) estudou a formação e a caracterização de filmes de óxidos passivantes sobre o titânio puro e a liga Ti-6Al-4V em solução de ácido sulfúrico 1 M e em solução tampão de fosfato utilizando os métodos eletroquímicos potencioestático e potenciodinâmico e verificou que houve aumento proporcional da espessura e das características protetoras do filme formado.

Kuo (2012) utilizou a oxidação anódica para modificar a superfície de amostras Ti-Nb. Foi utilizado em seu trabalho a solução de NaOH 5.0ML^{-1} com uma densidade de corrente de 15A/dm^2 . Observou que a superfície apresentava, após a oxidação, numerosas crateras semelhantes a conchas em uma escala submicrométrica.

2.4.2 Ensaio de Bioatividade

A avaliação da superfície após a oxidação anódica para verificar sua bioatividade pode ser efetuada por testes *in vivo* e *in vitro*.

Os testes *in vivo* são realizados fazendo a implantação das peças oxidadas em animais e, após um determinado período, os animais são sacrificados para análise morfológica das superfícies dos implantes.

Os testes de bioatividade *in vitro* podem ser realizados por cultura de células (SANTOS, 2008; VANDROVCOVA et al, 2014) ou usando uma solução que simula a parte inorgânica do plasma sanguíneo, conhecida como solução simuladora do fluido corpóreo (SBF), desenvolvida por Kokubo et al (1991).

Kokubo et al (1991) propuseram que o requisito básico para um material se ligar a um osso vivo é a formação da apatita em sua superfície quando implantada no corpo. Quando ocorre a implantação de um material bioativo no organismo, ocorre uma série de reações (bioquímicas e biofísicas) na interface implante/tecido, levando à formação de uma camada de hidroxiapatita biologicamente ativa na superfície do implante. Esta camada facilita a formação de uma ligação química entre o implante e o tecido vivo, gerando uma fixação bioativa. A formação da apatita *in vivo* pode ser reproduzida em uma solução simuladora do fluido corpóreo (SBF), com concentrações de íons aproximadamente iguais à do plasma sanguíneo. Isso significa que se na superfície oxidada ocorrer a formação da apatita, após imersão em SBF durante um determinado período, a superfície tem potencial para ser bioativa (KOKUBO e TAKADAMA, 2006). Este tipo de teste tem sido utilizado por diversos pesquisadores (YANG et al, 2004; WANG et al, 2008; CUI et al, 2009; LALEH e KARGAR, 2011 e SOARES et al, 2012) para testar o grau de bioatividade da superfície modificada, apesar dos testes com cultura de células estarem sendo muito utilizados ultimamente.

Yang et al (2004) realizaram testes de bioatividade *in vitro* em superfícies de titânio oxidadas em ácido sulfúrico, onde os autores variaram a voltagem aplicada e a concentração do eletrólito. As amostras ficaram imersas na solução SBF em diferentes tempos a temperatura de 37°C. Os filmes anódicos cristalinos que continham as fases anatásio e rutilo, após três e seis dias de imersão em SBF, mostraram a deposição de apatita na superfície, enquanto os obtidos com 90V, que só tinha a fase anatásio, não estava recoberto com a apatita. Esses autores

ênfatizaram a importância da formação de “sparks” durante o processo de oxidação anódica, para que o filme anódico tenha uma determinada espessura e uma estrutura tridimensional de micro poros para favorecer a nucleação da apatita.

Santos (2008) estudou filmes de óxido de titânio sobre substrato de titânio por meio da técnica de oxidação anódica a microarco. A utilização de betaglicerofosfato de sódio na composição dos eletrólitos permitiu a obtenção de superfícies contendo íons de cálcio e fósforo, elementos precursores da mineralização óssea. A avaliação celular *in vitro* com células osteoblásticas apresentou melhorias quanto à adesão, proliferação e diferenciação celular.

Filmes formados pela anodização em H_2SO_4 e Na_2SO_4 mostraram-se efetivos na deposição de apatita em testes de bioatividade *in vitro*, enquanto que nenhuma apatita foi depositada no titânio após oxidação em solução de ácido fosfórico e ácido acético (CUI et al, 2009). Filmes formados em ácido acético e fosfórico eram amorfos e os formados em ácido sulfúrico e sulfato de sódio apresentaram as fases anatase e rutilo em sua estrutura. Segundo esses autores, as fases anatase e rutilo favoreceram a deposição de apatita.

Liu et al. (2011) se valeram do tratamento de oxidação por micro-arco em amostras de Ti e obtiveram uma camada de TiO_2 enriquecida com íons de Ca-P na fase amorfa. A camada de óxido de titânio formada contendo íons de Ca e P formou hidroxiapatita na superfície. Com o aumento do tempo, mais hidroxiapatita foi depositada na superfície, recobrindo toda a superfície oxidada.

Andrade (2011) realizou o estudo *in vitro* e avaliou a biocompatibilidade de amostras densas e porosas da liga Ti-35Nb submetidas ou não ao tratamento biomimético, comparadas a amostras de Ti puro grau 2. Células osteogênicas obtidas da calvária de ratos recém-nascidos foram plaqueadas sobre as amostras e a adesão celular foi avaliada após 4 e 24 horas, enquanto a proliferação celular foi avaliada em 1, 3, 7 e 10 dias. Os testes *in vitro* mostraram que a liga Ti-35Nb apresentou biocompatibilidade semelhante ao Ti cp grau 2. A porosidade não interferiu nessa propriedade e, em algumas situações, até melhorou a biocompatibilidade da liga. O tratamento biomimético favoreceu a maior produção de proteína total e matriz de mineralização em amostras da liga em relação ao controle de titânio puro. Concluiu que a resposta celular foi favorável frente às amostras densas e porosas da liga de titânio-nióbio e que o tratamento biomimético favorece a formação de matriz mineralizada.

Soares et al (2012) testaram a bioatividade de uma superfície oxidada com sulfato de sódio usando a solução SBF de Kokubo et al (1991) e verificaram que após 07 dias uma camada amorfa de fosfato de cálcio foi formada sobre o filme anódico.

Lima (2012) estudou a superfície de filme anódico com incorporação de íons de Ca e P com o objetivo de avaliar o efeito do tratamento térmico (400 °C e 600° C) e hidrotérmico (120 °C) na bioatividade dessa nova superfície. Foi verificado que o filme anódico apresentou uma morfologia rugosa e porosa, com pequena quantidade da fase anatásio e rutilo. Os testes de bioatividade *in vitro* mostraram a incorporação de hidroxiapatita nas superfícies anodizadas, indicando o caráter bioativo da superfície.

Vandrovcova et al (2014) realizaram uma investigação na adesão, crescimento e diferenciação de células semelhantes a osteoblastos MG-63 e em células Saos-2 em suportes de titânio (Ti) e nióbio (Nb) e na liga Ti-Nb com superfícies oxidadas. Concluiu que o Ti e Ti-Nb oxidados são ambos materiais promissores para a implantação óssea; Ti-Nb para aplicações em que a proliferação de células de osso é desejável, e Ti para a indução de diferenciação de células osteogênicas.

2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS.

Além da otimização da superfície oxidada em relação a morfologia, cristalinidade e composição química é esperado que as propriedades mecânicas do filme óxido também seja melhorada em relação ao substrato. A literatura tem mostrado que as propriedades mecânicas do filme anódico, especificamente, dureza e módulo de elasticidade, tem sido determinadas pela técnica de indentação Instrumentada (SANTOS Jr. et al,2007; SOARES et al, 2008; DE SOUZA et al, 2011). Com essas medidas são realizadas em escala nanométrica, ao mesmo tempo que a rugosidade superficial traz significativas melhoras com relação a adesão celular, as medidas de dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) não são tão simples de serem determinadas. Além disso, dependendo da espessura do filme, o valor determinado corresponde ao conjunto filme anódico/substrato. Alguns valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) para o Ti estão mostrados na TABELA 4.

Santos Jr. et al (2007) produziram filmes anódicos com ácido sulfúrico com a aplicação de voltagens de 100V e 150V com o objetivo de obter filmes mais espessos e ao determinar as propriedades mecânicas destes usando a técnica de nanoindentação observaram que a dureza nos filmes oxidados aumentou com o aumento da tensão aplicada e uma diminuição nos valores do módulo de elasticidade quando comparados com o substrato de Ti. Nestas medidas o substrato pode ter algum efeito sobre os valores medidos.

TABELA 4 - VALORES DE MEDIDAS DE DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE.

Superfície	H (GPa)	E (GPa)
Ti-cp polido (MANTE et al, 1999)	2,2	125
Ti-cp polido (SEO e KURATA, 2003)	1,6	-----
Ti anodizado (SEO E KURATA, 2003)	2,3	-----
Ti polido (DE SOUZA et al , 2011)	2,7 \pm 0,2	135 \pm 4

Soares et al (2008) determinaram a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes de óxido de titânio obtidos com ácido fosfórico 1,4Mol/L com a aplicação de uma densidade de corrente de $J=30\text{mA}/\text{cm}^2$ e para obter os valores correspondentes ao filme anódico fizeram a correção dos valores de forma a isolar o efeito do substrato nos valores medidos, obtendo os seguintes valores $H=(4.7 \pm 1.3)$ GPa e $E = (114 \pm 38)$ GPa. Usando o mesmo raciocínio de isolar o efeito do substrato nas medidas realizadas sobre o filme anódico De Souza et al (2011) determinaram a dureza e módulo de elasticidade dos filmes anódicos contendo Ca e P oxidados com densidade de corrente de $300\text{mA}/\text{cm}^2$ e verificaram que na superfícies a H estava em torno de 5 GPa e o E em torno de 50 GPa.

Resultados obtidos por Kuo (2012) com testes de nanoindentação em superfície de amostras Ti-Nb oxidadas em eletrólito NaOH 5.0Ml^{-1} mostraram uma redução significativa no módulo de elasticidade da superfície, comparada com o Ti.

Lima (2012) estudou a superfície de filme anódico com incorporação de íons de Ca e P com o objetivo de avaliar o efeito do tratamento térmico ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) e hidrotérmico ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) nas propriedades mecânicas e tribológicas dessa nova superfície. Foi verificado que o filme anódico apresentou uma morfologia rugosa e porosa, com pequena quantidade da fase anatásio e rutilo e com valores de dureza mais elevados e módulo de elasticidade mais baixo que o titânio referência.

Estes resultados mostraram que apesar da rugosidade e porosidade das superfícies modificadas é possível fazer uma avaliação qualitativa das medidas de

dureza e do módulo de elasticidade usando a técnica de nanoindentação.

Uma forma de analisar as características de superfícies frente ao desgaste é a tribologia. Segundo Radi et al (2007) tribologia, que vem do grego Τριβο (Tribo - esfregar) e Λογος (Logos - estudo) oficialmente, foi utilizado pela primeira vez em 1966 em um relatório feito por H. Peter Jost para o comitê do departamento inglês de educação e ciência. Neste relatório, o termo foi definido como a “ciência e tecnologia de superfícies interativas em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionados”. A tribologia reúne os conhecimentos adquiridos na física, na química, na mecânica e na ciência dos materiais para explicar e prever o comportamento de sistemas físicos que são utilizados em sistemas mecânicos.

O tribômetro é um equipamento utilizado na medição de propriedades de atrito e desgaste combinando os materiais e lubrificantes, em condições específicas de carga, velocidade, temperatura e atmosfera. Existe uma grande variedade de modelos de tribômetros com aplicações em diversas áreas, por exemplo, automotiva, industrial, aeronáutica, eletrônica e biomédica. O principal objetivo de um tribômetro é proporcionar uma simulação do atrito e desgaste em condições controladas.

A caracterização tribológica envolve estudos sobre as reais condições de uso do material, coeficiente de atrito, taxa de desgaste e vida útil do sistema (RADI et al, 2007).

O desgaste é um problema inevitável em qualquer prótese, não importa quais os materiais utilizados. A baixa resistência ao desgaste ou alto coeficiente de atrito de um sistema articulado resulta em soltura do implante. Apesar de não ser totalmente compreendido, um incidente frequentemente danoso causado pelo uso é o afrouxamento asséptico, que pode ocorrer em qualquer material de implante, quando micropartículas são geradas nos pares de apoio de um conjunto de substituição articular (LENNOX et al, 1987; LOMBARDI et al, 1989 e SCHWEIZER et al, 2003).

Enquanto a substituição de articulações inicialmente desempenha muito bem a sua função biomecânica pretendida, gradualmente um aumento dos níveis de partículas produzidos devido a um desgaste de longo prazo, resulta na atração de macrófagos do sistema imunitário que reconhecem e fagocitam as partículas como corpos estranhos, semelhantes a bactérias ou pirógenos. Este é um mecanismo de defesa natural do organismo, no entanto após a sua ingestão, essas partículas

sintéticas estranhas tendem a matar os macrófagos (PAPAGEORGIOU et al, 2008). Como resultado da morte dos macrófagos há liberação de enzimas e metabolitos que causam uma forte acidificação no microambiente circundante. Essas enzimas, ácidos, íons e detritos, contribuem muito para a erosão óssea durante o processo de afrouxamento asséptico.

As pessoas normalmente caminham alguns milhares de passos por dia a uma frequência média de 1 Hz, chegando em 20 anos com uma média na ordem de 10^7 ciclos de carregamentos. Com isso, implantes ósseos do esqueleto, tais como articulações artificiais de quadril, joelhos, retenções da coluna vertebral, placas e fios sofrem de fadiga devido às cargas cíclicas (CHEN e THOUAS, 2015). No caso de articulações de quadril, o nível de carga de tensão é maior do que a do peso corporal do paciente (SUMITA et al, 2003), isso acontece porque, quando a articulação do quadril está localizada fora do alinhamento perpendicular, durante o movimento de passo, a maior parte do peso do corpo se estabelece em torno de apenas uma perna de cada vez. Este tipo de “stress” cíclico também ocorre em inserções dentárias durante o movimento de mastigação. Para aplicações biomédicas, as propriedades de resistência à fadiga em biomateriais metálicos são consideradas como indicativos da qualidade do desempenho na utilização em implantes (DAVIS, J.R, 2003). As propriedades de resistência à fadiga não são apenas influenciadas pela microestrutura (tais como tamanho de grão, razão das fases α/β , tamanho de partícula, da fase e forma) no interior de um material, mas também são extremamente sensíveis às condições da superfície (CHEN e THOUAS, 2015 e DAVIS, J.R, 2003). Os Biomateriais com alta resistência à fadiga tem sua vida útil aumentada em implantes submetidos às cargas cíclicas (CHEN e THOUAS, 2015).

Xu Li et al (2009) analisaram o efeito do teor de Nb em ligas Ti-Nb com relação ao coeficiente de atrito e a taxa de desgaste. Eles observaram que o coeficiente de atrito (μ) para a liga com 5% de Nb não é constante, mas atinge um valor entre 0.74 e 0.80, no estágio final do ensaio. Para um teor de 10% de Nb o μ está em torno de 0,27 a 0,32 inicialmente e depois se estabiliza em 0.74 a 0.76. Com 20% de Nb o μ se estabiliza em 0,79 a 0.90. Esses resultados indicam que a liga de Ti-10%Nb tem o coeficiente de atrito mais baixo enquanto a liga contendo 5% de Nb apresenta melhor resistência ao desgaste.

Lima (2012) realizou testes de tribologia em superfícies de filme anódico

com incorporação de íons de Ca e P submetidos a tratamento térmico (400 °C e 600° C) e hidrotérmico (120 °C) e verificou que a superfície de Ti-cp anodizada e tratada termicamente a 600°C apresentou uma melhor resistência ao desgaste em comparação com as outras superfícies.

A avaliação das condições tribológicas em sistemas reais muitas vezes envolvem altos custos, como por exemplo o movimento dos pistões em um motor a explosão, o que a rigor exige o monitoramento de um automóvel se deslocando por milhares de quilômetros. Outras situações são ainda mais delicadas, tais como o desempenho de uma prótese de fêmur humano. Nestes casos, o comportamento real pode ser satisfatoriamente estimado a partir de testes modelo, no qual os componentes são reais, mas o restante do sistema tribológico é simulado (AXÉN, HOGMARK e JACOBSON, 2001).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o comportamento mecânico e de tribológico das ligas Ti-Nb anodizadas sob modo potencioestático.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a morfologia, rugosidade e fases presentes em cada superfície da liga utilizando microscopia eletrônica de varredura, perfilometria, difração de raios-x e espectroscopia Raman.
- Verificar, através da técnica de nanoindentação instrumentada, as alterações na dureza e no módulo de elasticidade após o tratamento de anodização.
- Observar, através dos testes de tribologia, se oxidação anódica altera a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito destas superfícies.
- Avaliar a bioatividade *in-vitro* das superfícies anodizadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho as modificações superficiais sobre as ligas de titânio contendo 10% em peso de nióbio e 20% em peso de nióbio foram realizadas usando a técnica de oxidação anódica usando como eletrólito o ácido fosfórico.

As técnicas de caracterização empregadas nos experimentos foram: microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-X e espectroscopia Raman, nanoindentação instrumentada e de tribologia.

Neste capítulo são descritos os procedimentos de produção e preparação das Ligas Titânio-Nióbio (Ti-Nb) e as técnicas de caracterização empregadas.

4.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS

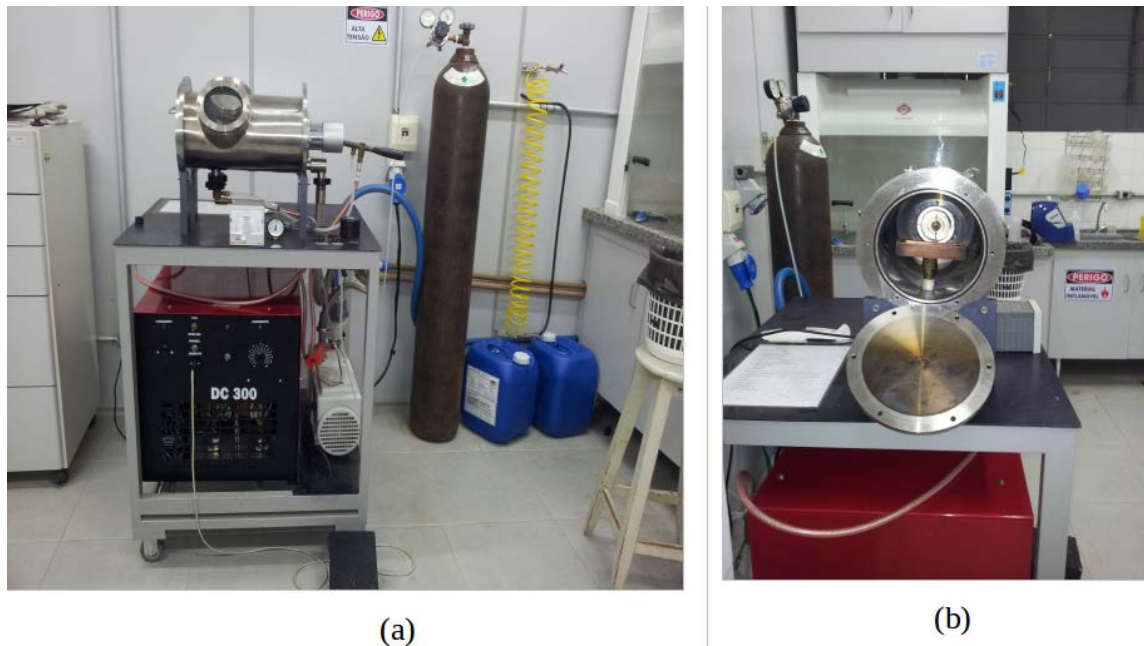
O material de partida utilizado foi titânio comercialmente puro grau 2 (Ti-cp), fornecido pela companhia TIBRASIL, destinado a aplicações médicas, juntamente com nióbio, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, com grau de pureza de 99,8%. Esta etapa foi realizada na UNESP, campus de Bauru, sob a orientação do professor Carlos R. Grandini.

Os metais de partida foram fracionados por meio do equipamento Discoton, marca Struers. Em seguida, visando eliminar impurezas superficiais, os materiais foram submetidos à decapagem ácida, esse procedimento consiste na imersão do material durante 10 segundos em solução composta de solução de ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção de 4:1 para o tratamento aplicado ao Ti-cp; e ácido nítrico (HNO_3), ácido fluorídrico (HF) e água (H_2O) na proporção de 2:2:1 para a decapagem ácida do Nb. Em seguida foram enxaguados com água destilada.

Apos a decapagem ácida, os materiais foram submetidos à limpeza em lavadora ultrassônica imersos em acetona por 20 minutos. Os materiais tiveram suas massas aferidas com o auxílio de uma balança analítica para a obtenção de ligas com 10% e 20% em peso de Nb.

Para a fusão do material utilizou-se um forno de arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, cadinho de cobre refrigerado a água e atmosfera controlada de argônio (FIGURA 4-a).

FIGURA 4 - FORNO UTILIZADO PARA A OBTENÇÃO DAS LIGAS TI-NB:
(A) VISÃO GERAL (B) PARTE INTERNA DO FORNO.



FONTE: O Autor (2013)

Os materiais de partida previamente preparados, foram adicionados ao cadinho de cobre (FIGURA 4-b) e submetidos a vácuo da ordem de 10^{-2} mBar na câmara de fusão do forno. Para garantir uma atmosfera sem impurezas na câmara de fusão foi adicionado argônio deixando estabilizar por cerca de 1 minuto. Em seguida, novamente foi feito vácuo da ordem de 10^{-2} mBar na câmara de fusão. Este procedimento foi repetido 10 vezes.

Após as repetições dos procedimentos, acionou-se o sistema de refrigeração do cadinho e ligou-se a fonte elétrica do forno, o que permitiu a formação de um arco voltaico. O arco formado foi direcionado para os elementos a serem fundidos, até que um lingote fosse obtido. Este lingote foi girado em 90° e refundido por mais 5 vezes na tentativa de garantir uma homogeneidade do produto final

Os lingotes obtidos da fusão foram levados ao Departamento de Engenharia de Materiais da Unicamp onde foram deformados a quente por forjamento rotativo com o auxílio de um equipamento FENN modelo 3F com potência de 5 cv e velocidade de 1700 rpm. O processo consistiu em elevar a temperatura das amostras até aproximadamente 1000°C em forno resistivo, seguido da redução da área da seção transversal, alterando a forma do lingote mediante golpes alternados realizados por duas ou mais matrizes. O material é alongado na sua direção axial e

reduzido na sua seção transversal. Este processamento termomecânico se deu ao ar. Os lingotes (FIGURA 5) obtidos com aproximadamente 60g e com 8mm de diâmetro foram submetidos a tratamento térmico, com taxa de aquecimento de 10°C/min até o patamar de 1100°C, mantendo esta temperatura durante 24 horas e retornando a temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 2,5°C/min, este procedimento visa aliviar as tensões internas remanescentes dos processos de fusão e forjamento.

FIGURA 5 - LIGA TI-NB OBTIDA APÓS FORJAMENTO ROTATIVO E TRATAMENTO TÉRMICO



FONTE: O Autor (2014)

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os lingotes da liga titânio 10% de nióbio (Ti-10%Nb) e titânio 20% de nióbio (Ti-20%Nb), ambas porcentagem em peso, foram cortadas pelo método de eletroerosão a frio no laboratório da PUC-PR. As amostras foram cortadas na espessura de 2,0 mm.

Após a obtenção das amostras dos dois lingotes, estas foram submetidas a lixamento na politriz Arotec, (modelo – Aropol, FIGURA 6-a) usando lixas de carbeto de silício com granulometrias de 300, 400 e 600, respectivamente. Em seguida as amostras foram lavadas em banho de ultrassom Schuster modelo L-100 (FIGURA 6-b), utilizando três soluções diferentes, durante 15 minutos em cada solução, afim de eliminar qualquer tipo de resíduo indesejável. As soluções utilizadas foram: acetona, álcool etílico e água deionizada. Em seguida foram deixadas a temperatura de 40°C em estufa durante 24h. As amostras usadas para os testes de nanoindentação e de tribologia foram polidas com pasta de diamante e sílica coloidal.

FIGURA 6 - (A) POLITRIZ AROTEC USADA NO LIXAMENTO/POLIMENTO DAS AMOSTRAS. (B) LAVADORA ULTRASSÔNICA USADA PARA LIMPEZA DAS AMOSTRAS.



(a)



(b)

FONTE: O autor (2013)

4.3 CARACTERIZAÇÃO INICIAL

Com o objetivo de determinar as características iniciais dos materiais utilizados, a densidade de cada liga foi determinada com a finalidade de verificar se a estequiometria desejada foi alcançada através da comparação da densidade obtida experimentalmente com a densidade esperada para a liga.

A densidade teórica foi calculada através da fórmula:

$$\rho = \frac{\left(\frac{\rho_{Ti} m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left(\frac{\rho_{Nb} m_{Nb}}{M_{Nb}} \right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Nb}}{M_{Nb}} \right)}$$

onde ρ é a densidade teórica da amostra, m_{Ti} é a massa do titânio, m_{Nb} é a massa de nióbio, M_{Ti} é a massa atômica do titânio e M_{Nb} é a massa atômica do nióbio (SILVA, 2010). A densidade esperada foi de 4,7 g/cm³ para a liga Ti-10%Nb e de 5,0 g/cm³ para a liga Ti-20%Nb.

As medidas de densidade foram efetuadas usando o método de Arquimedes, utilizando-se uma balança analítica com precisão de 0,001g e água destilada como fluido, cuja densidade em 20 °C é de 0,9982 g/cm³. Para verificar a

proporção existente dos elementos de liga em cada lingote, as ligas foram submetidas à análise química quantitativa por espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC.

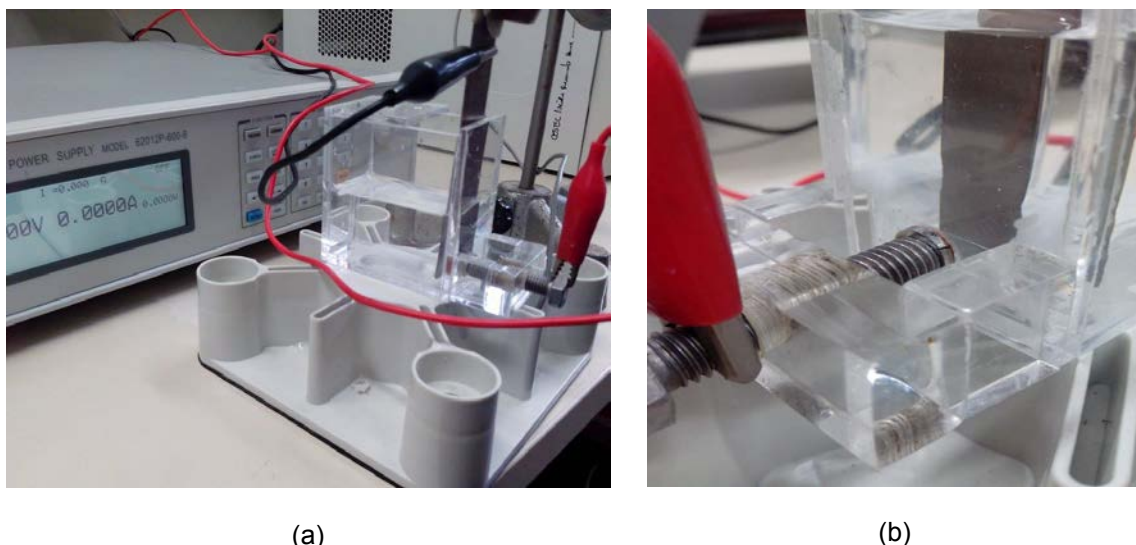
Para avaliar qual a microestrutura de cada liga, as superfícies polidas foram atacadas com uma mistura de ácido nítrico, ácido fluorídrico e água na proporção 8:1, 5:0,5 para revelação das fases presentes em função do teor de nióbio. O tempo de ataque foi ajustado em busca dos melhores resultados possíveis, variando 5 a 50 segundos.

4.4 OXIDAÇÃO ANÓDICA

Para a realização da oxidação anódica (OA), utilizou-se uma cuba de acrílico, uma fonte de tensão, um osciloscópio, um agitador magnético, uma haste de titânio como contra-eletrodo e o eletrólito ácido fosfórico (H_3PO_4) na concentração de 1.0Mol.L^{-1} .

A FIGURA 7-a mostra o arranjo experimental utilizado. A OA foi realizada sob modo potencioestático, com a aplicação de uma tensão de 250V, durante 60s, a temperatura ambiente. As amostras foram fixadas na parede externa da cuba de acrílico, com o auxílio de um parafuso (FIGURA 7-b). Devido a utilização do ácido fosfórico usou-se um anel de vedação de viton entre a amostra e a cuba eletrolítica para evitar possível vazamento do eletrólito. Após a OA as amostras foram lavadas cuidadosamente com água destilada e colocadas em estufa a 40°C para serem secas.

FIGURA 7 - (A) MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA A OXIDAÇÃO ANÓDICA, EVIDENCIANDO A CUBA DE ACRÍLICO, PLACA AGITADORA E FONTE DE ALIMENTAÇÃO. (B) DETALHE DO PARAFUSO QUE PRENDE A AMOSTRA, NA PARTE EXTERNA DA CUBA.



FONTE: O autor (2013)

4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

A morfologia das amostras foi analisada com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL JSM 6360-LV com sistema de análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplado ao equipamento. Para a análise estrutural foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) utilizando um equipamento Shimadzu XRD-7000, operando na geometria θ - 2θ . A análise foi feita com velocidade de varredura de $0,8^\circ/\text{min}$ e com a fonte operando a 40 kV e 20 mA. As amostras foram analisadas também por espectroscopia Raman, acoplada ao microscópio confocal Witec ALPHA-300R previamente calibrado com amostra de Silício. Foi usado um laser de 532 nm com 36 mW, coletando 3 pontos por amostra (com integração de 10 acumulações e tempo de aquisição de 10s).

4.6 MEDIDA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

As medidas da rugosidade das superfícies modificadas foram realizadas em um perfilômetro - VEECO DEKTAK 150. O aparelho registra o movimento de uma ponta de diamante que se move sobre a superfície da região selecionada, e o resultado é obtido em função da distância percorrida pela ponta. Neste trabalho a rugosidade medida corresponde à rugosidade R_a , a qual representa a média dos

módulos das alturas dos picos e vales em relação a um plano de referência. Foi analisado, para 2 amostras diferentes, o perfil de superfície em 5 diferentes regiões e os valores observados foram a média destas medidas, com comprimento L de 1000 μm .

4.7 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

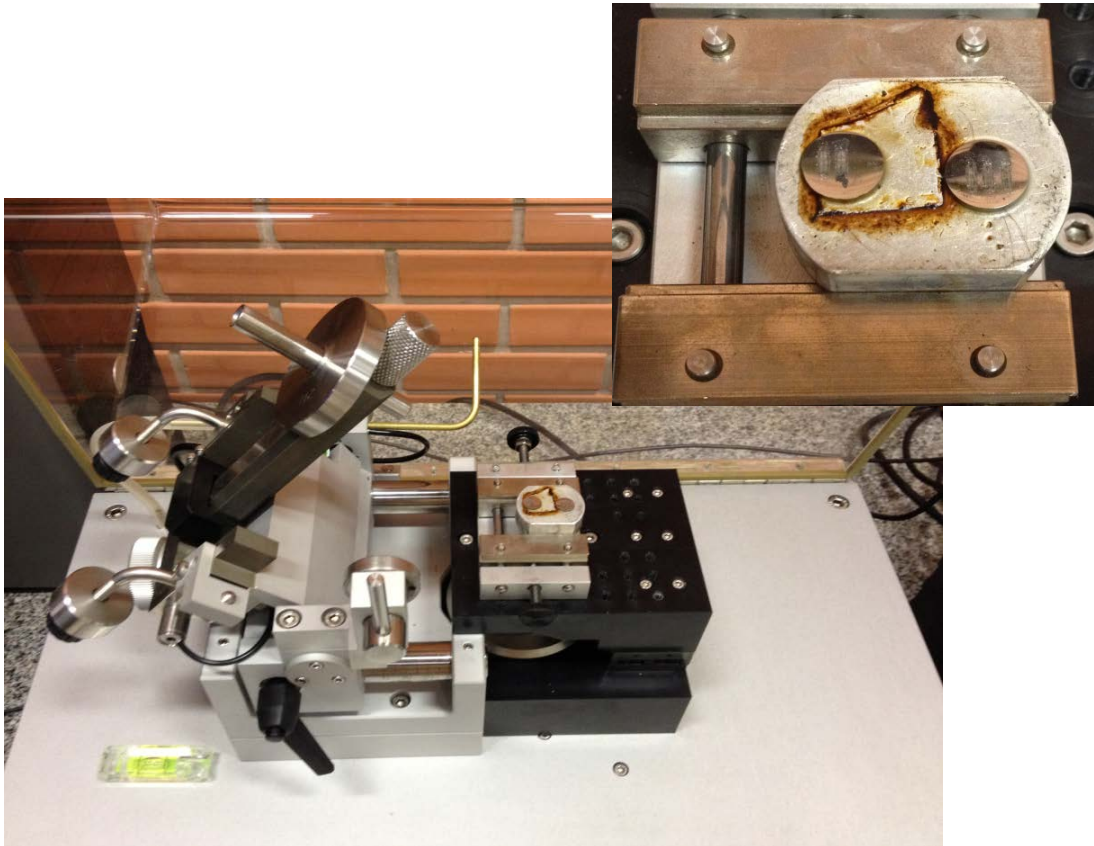
O equipamento utilizado para a determinação das propriedades mecânicas das superfícies anodizadas e de referência, foi o Nano Indenter XP, produzido pela MTS. A dureza e o módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb foram determinados utilizando-se a técnica de indentação instrumentada e o modelo de Oliver e Pharr (OLIVER e PHARR, 1992).

Para cada amostra foram realizadas 36 indentações distanciadas de 100 μm entre si, formando uma matriz de 6x6. Para cada indentação foram feitos 10 carregamentos, com cargas aplicadas de 0,78 mN, 1,56 mN, 3,12 mN, 6,25 mN, 12,5 mN, 25 mN, 50 mN, 100 mN, 200 mN, 400 mN. Com valores baixos de carga, podem-se obter medidas na região do filme. A ponta utilizada foi do tipo Berkovich, que possui forma piramidal de três lados. Antes do início dos testes foi realizada a calibração da ponta em uma amostra padrão de silício.

4.8 TRIBOLOGIA

Os testes de tribologia foram realizados em um tribômetro linear recíproco, fabricante CSM Instruments no laboratório do LACEM, PUC/Pr, para avaliação da taxa de desgaste e do coeficiente de atrito (FIGURA 8). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. Utilizou-se como contra o corpo uma esfera de carbetto de tungstênio (WC) com diâmetro de 6 mm, sob carga de 2N. A velocidade de deslizamento foi 1 cm/s, com meia-amplitude de 1 mm e distância integralizada de 10 m. Na parte superior, a direita da FIGURA 8, destaca-se a amostra após a realização dos teste, mostrando as trilhas formadas na superfície.

FIGURA 8 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OS TESTES DE TRIBOLOGIA: TRIBÔMETRO LINEAR RECÍPROCO. EM DESTAQUE AMOSTRAS APÓS O ENSAIO.



FONTE: O autor (2013)

Para cada amostra foram realizados três ensaios. A taxa de desgaste foi analisada através do perfil da trilha de desgaste após o ensaio por deslizamento recíproco a seco. Utilizou-se um perfilômetro para a medida do perfil da trilha.

4.9 TESTES DE BIOATIVIDADE IN VITRO

Para a avaliação da bioatividade das amostras oxidadas, estas foram imersas na solução simuladora de fluido corpóreo, desenvolvida por KOKUBO e TAKADAMA (2006), e conhecida como solução SBF. A TABELA 5 mostra os reagentes e as quantidades necessárias para preparar 1 litro de SBF.

TABELA 5 - REAGENTES UTILIZADOS PARA A PREPARAÇÃO DE 1L DE SBF

Reagente	Quantidade
NaCl	8,035g
NaHCO ₃	0,355g
KCl	0,225g
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231g
MgCl ₂ .H ₂ O	0,311g
1,0M HCl	39 mL
CaCl ₂	0,292g
Na ₂ SO ₄	0,072g
Tris	6,118g
1,0M HCl	0-5 mL

FONTE: KOKUBO, 2006.

A solução foi preparada em um béquer de plástico, devidamente limpo com água destilada e ácido clorídrico, em um banho termostático à 37,0°C e controlando-se o pH da solução até atingir 7,4.

Na sequência, as amostras foram esterilizadas em uma autoclave durante 15 minutos, e depois colocadas em tubos plásticos (tubos de falcon) e imersas em 50 mL de SBF. Estes tubos foram colocados em um banho termostático à temperatura de aproximadamente 36,5°C e com tempo de imersão de 30 dias. Após o término do ensaio, as amostras foram lavadas em água destilada e analisadas no MEV para verificar se houve a nucleação de hidroxiapatita (HA) nas superfícies anodizadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS LIGAS

5.1.1 Análise química e microestrutural

Neste trabalho utilizaram-se as ligas Ti-10%Nb e Ti-20%Nb, (% em peso). Inicialmente foi feita a análise química dessas ligas com relação aos teores de Nb em cada uma e foram feitas medidas da densidade e caracterização microestrutural e mecânica de cada liga.

Para verificar a proporção existente dos elementos de liga em cada lingote, as ligas foram submetidas a análise química quantitativa, por espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama, no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e os resultados obtidos são apresentados na TABELA 6.

TABELA 6 - PROPORÇÃO PERCENTUAL DOS ELEMENTOS PRESENTES NAS LIGAS TI-NB

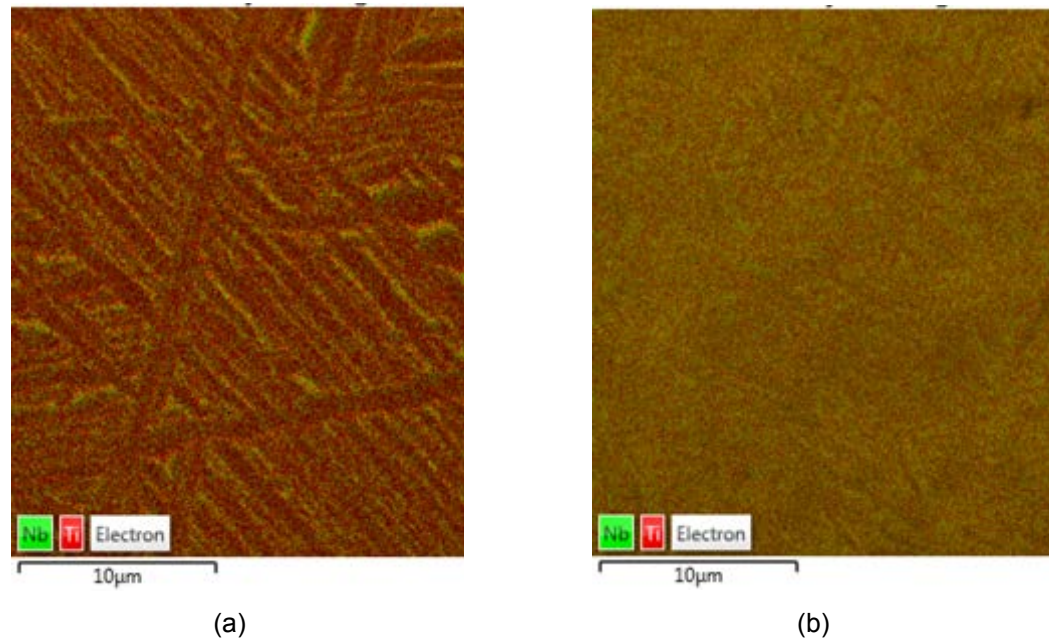
Superfície	Titânio (% em massa)	Nióbio (% em massa)
Liga Ti-10%Nb	89,8 ±0,7	11,7 ±0,9
Liga Ti-20%Nb	79,1 ±0,9	20,4 ±1,0

De acordo com os resultados pode-se perceber que os valores obtidos são muito próximos com os valores esperados para as duas ligas.

Para verificar se a distribuição dos elementos presentes nas amostras estava uniforme foi feito o mapeamento químico utilizando microscopia eletrônica de varredura.

As imagens da FIGURA 9 mostram que o nióbio ficou uniformemente distribuído no titânio. Não se observa a presença de pontos aglomerados dos elementos constituintes. As diferentes cores mostram a distribuição dos elemento de liga no titânio, verde para o nióbio e vermelho para o titânio.

FIGURA 9 - MAPAS QUÍMICOS OBTIDOS POR ANÁLISE DE EDS: (A) LIGA DE TI-10%NB (B) LIGA DE TI-20%NB. A COR VERDE CORRESPONDE AO NB E A VERMELHA AO TI.



FONTE: O Autor (2013)

A TABELA 7 apresenta os valores da densidade determinada de forma experimental e a densidade esperada para as ligas trabalhadas. Nota-se que os valores determinados usando o princípio de Arquimedes condizem com os esperados para a liga.

Verifica-se que a densidade aumenta conforme o teor de nióbio cresce. A densidade do titânio é de 4,51 g/cm e a do Nb é de 8,5g/cm³. Como a massa atômica do nióbio é aproximadamente o dobro da massa atômica do titânio e seus raios atômicos são aproximadamente iguais, a densidade do material vai aumentar.

TABELA 7 - DENSIDADE DAS LIGAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NIÓBIO

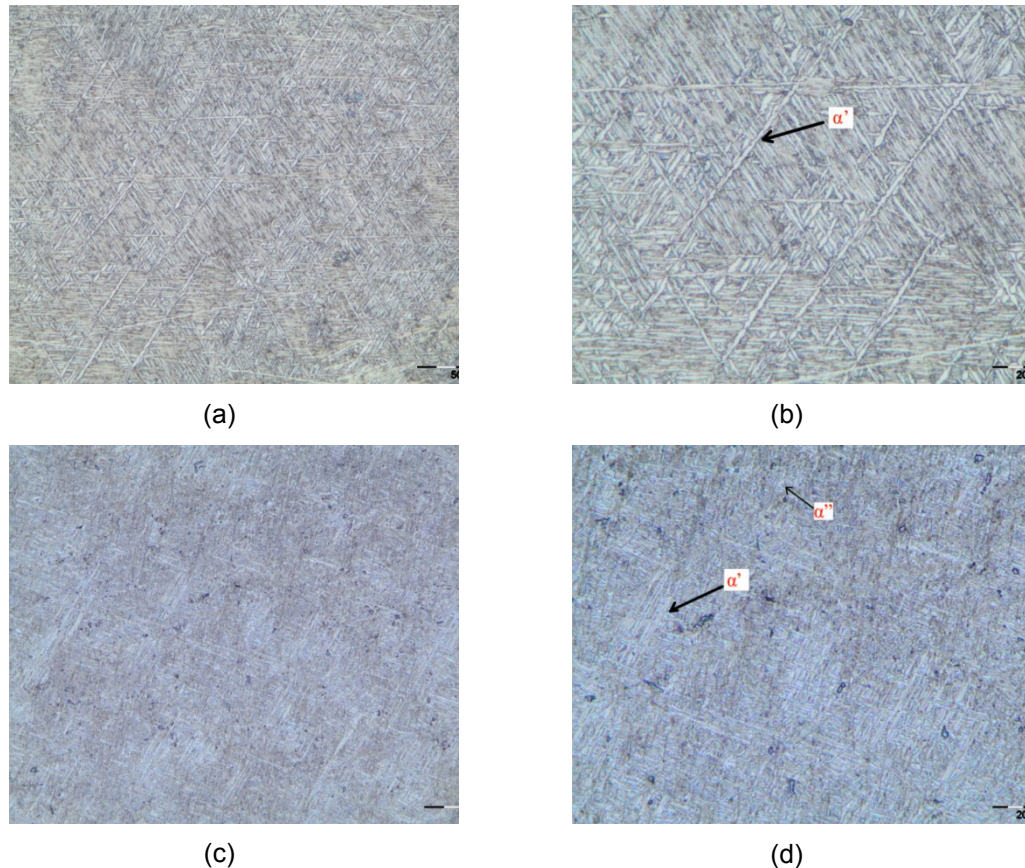
Material	Densidade experimental (g/cm ³)	Densidade teórica (g/cm ³)
Liga Polida Ti-10%Nb	4,6 ± 0,5	4,7
Liga Polida Ti-20%Nb	4,9 ± 0,5	5,0

FONTE: O Autor (2013)

A FIGURA 10 mostra as fases presentes nas ligas Ti-10%Nb e Ti-20%Nb, obtidas por microscopia óptica, após ataque químico.

Na parte clara de ambas as FIGURAS percebe-se a presença de agulhas aciculares características da fase α' e α'' , que possuem estrutura cristalina hexagonal compacta. A parte escura evidencia a predominância da fase β , com estrutura cúbica de corpo centrado.

FIGURA 10 - MICROSCOPIA ÓPTICA DA LIGA BINÁRIA TI-NB APÓS ATAQUE QUÍMICO: (A) E (B) 10% DE NB (C) E (D) 20% DE NB.

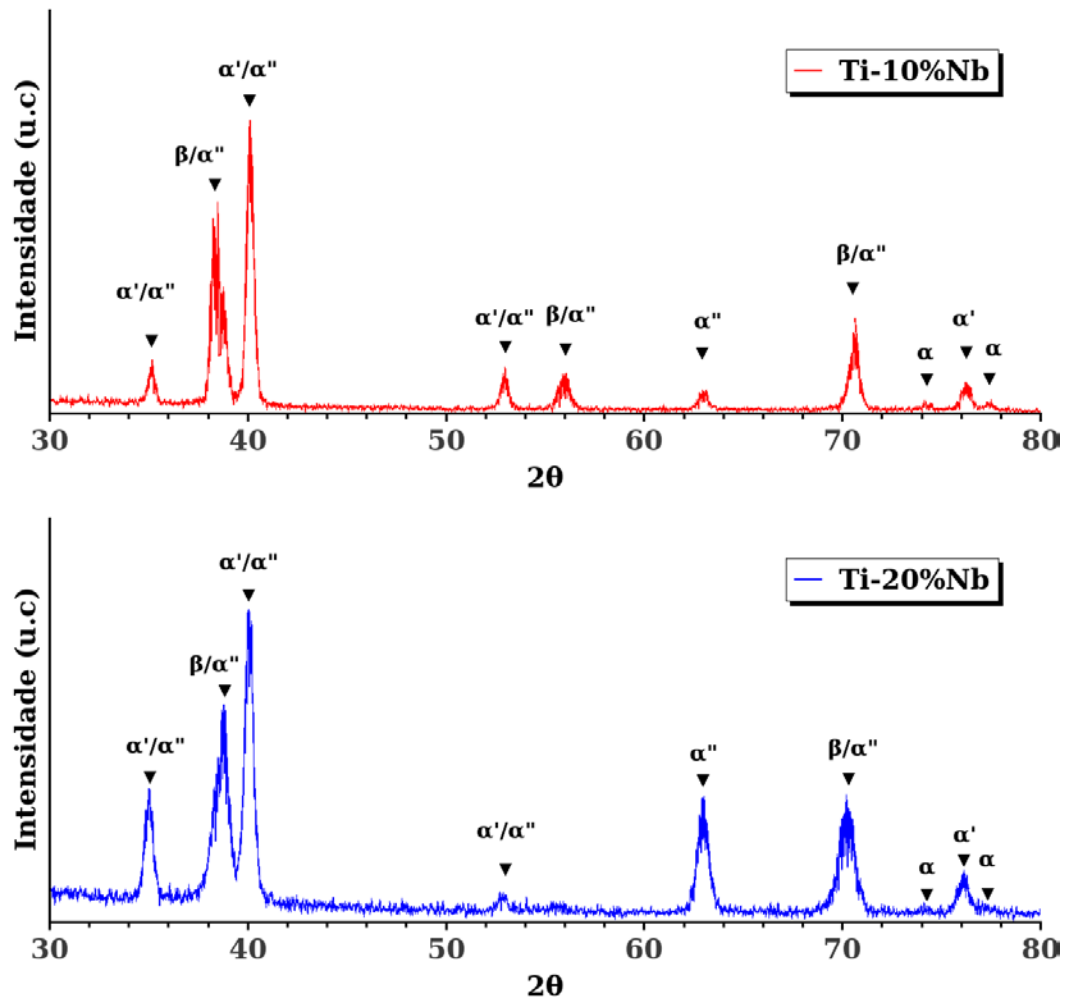


FONTE: O Autor (2013)

As fases presentes nas ligas foram identificadas pela técnica de difração de raios X e estão mostradas na FIGURA 11. Os difratogramas da amostra Ti-10%Nb e Ti-20%Nb apresentam picos levemente deslocados em relação aos referentes a fases α do titânio (HC), listados na base de dados JCPDS, PDF nº 44 -1294, estes picos correspondem as transições martensíticas α' (hexagonal) e α'' (ortorrômbica) (BANUMATHY et al, 2009). A fase α'' é metaestável e pode ter surgido devido ao gradiente de temperatura entre a parte da amostra mais próxima do cadinho e o restante do volume da amostra (SILVA, 2010). Observou-se também a presença de picos referentes a fase β , identificados de acordo com a base de dados JCPDS PDF nº44-1288 .

Estes resultados vão ao encontro de outros trabalhos realizados (SILVA, 2014; JANG et al, 2009 e CHOE, 2010).

FIGURA 11 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA LIGA TI-10%NB (CURVA VERMELHA) E TI-20%NB (CURVA AZUL).



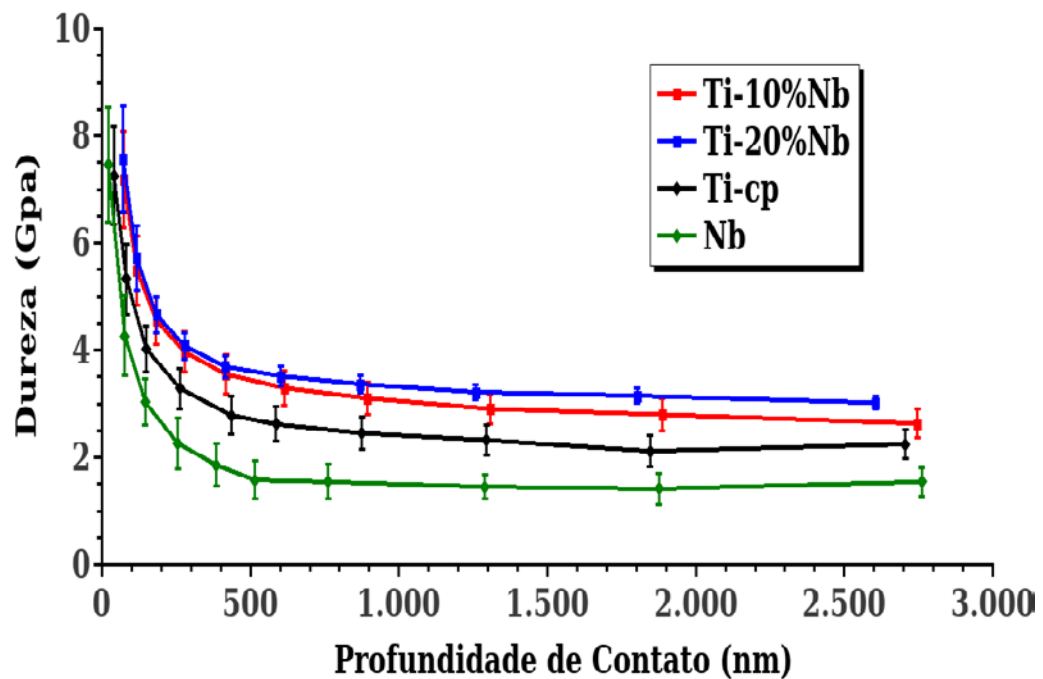
FONTE: O Autor (2013)

Realizando a análise dos resultados até aqui apresentados pode-se concluir que a liga está totalmente homogeneizada, sem presença de pontos aglomerados dos elementos constituintes e a adição de Nb altera a densidade e a estrutura cristalina do Ti-cp.

5.1.2 Propriedades mecânicas

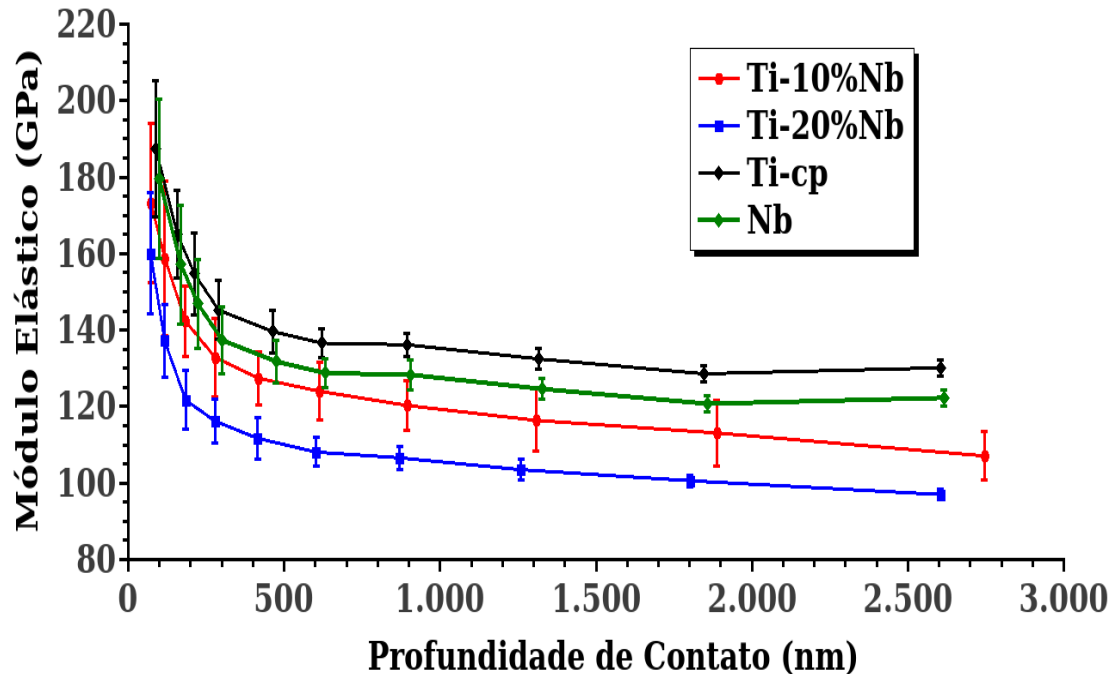
As FIGURAS 12 e 13 mostram os valores obtidos para a dureza (GPa) e módulo de elasticidade em função da profundidade de contato (nm) para o Ti-cp, Nb, Ti-10%Nb e Ti-20%Nb, respectivamente.

FIGURA 12 - DUREZA EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO, OBTIDA PELA TÉCNICA DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA PARA DIFERENTES MATERIAIS: TI-20%NB (CURVA AZUL), TI-10%NB (CURVA VERMELHA), TI (CURVA PRETA), NB (CURVA VERDE).



FONTE: O Autor (2013)

FIGURA 13 - MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO, OBTIDA PELA TÉCNICA DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA PARA DIFERENTES MATERIAIS: TI-20%NB (CURVA AZUL), TI-10%NB (CURVA VERMELHA), TI (CURVA PRETA), NB (CURVA VERDE).



FONTE: O Autor (2013)

A porção inicial da curva pode ser desprezada, uma vez que os valores obtidos são influenciados por defeitos e conformações da superfície. Os resultados das medidas de dureza mostram que as ligas apresentam valores de dureza mais elevados que o material de partida ($H_{Ti} = 2,25$ GPa, $H_{Nb} = 1,5$ GPa, $H_{10\%Nb} = 3,5$ GPa e $H_{20\%Nb} = 3,0$ GPa). Os valores de H estão de acordo com dados da literatura, mostrados na TABELA 4. Os valores da H da liga Ti-Nb sofrem variação com o aumento do teor de nióbio. Os valores mais elevados de H das ligas se devem a presença das fases martensíticas, em maior quantidade na liga com 10% de Nb.

Conforme esperado o módulo de elasticidade obtido para o Nb foi mais baixo que o obtido para o Ti. A adição do Nb ao Ti alterou o módulo de elasticidade das ligas sendo que a liga com maior teor de Nb apresentou o menor valor. O módulo de elasticidade do titânio e de suas ligas é influenciado significativamente por seus constituintes. Estudos mostram que o nióbio pode diminuir o módulo de elasticidade de ligas de titânio, sem afetar a resistência do material (GEETHA, 2009).

De acordo com os resultados da nanoindentação o aumento da concentração de nióbio nas ligas de Ti -Nb diminuiu o módulo de elasticidade. SILVA et al (2012), LEE et al (2002) determinaram o módulo de elasticidade das ligas Ti-

Nb, com diferentes teores e verificaram que o aumento do teor de Nb diminui o valor de E. Esta alteração no módulo foi atribuída à presença das fases α' e α'' .

Essa diminuição do módulo de elasticidade indica que essa liga pode ser usada como biomaterial, pois o módulo de elasticidade do material empregado na fabricação de implantes deve ser o mais próximo possível do valor do osso (10 a 40 GPa). A transferência de cargas funcionais entre implante e osso, facilitada por esta proximidade de valores do módulo, ajuda a evitar danos ao tecido recuperado em torno do material (LIU et al, 2004).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANODIZADAS

5.2.1 Análise morfológica e estrutural

Após a oxidação das amostras em solução de ácido fosfórico com concentração de 1 mol/L, sob modo potencioestático, com a aplicação de uma tensão de 250 V, durante 60 s, as amostras foram cuidadosamente lavadas e secas em estufa para análise morfológica usando o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

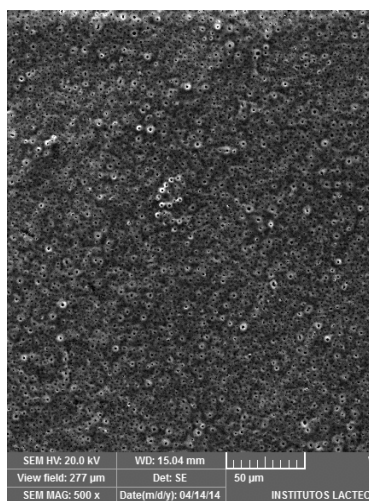
A FIGURA 14 mostra a morfologia das superfícies das ligas após a oxidação anódica e a FIGURA 15, os elementos presentes no filme anódico identificados por EDS. Percebe-se que esta superfície tem uma morfologia diferente da superfície de origem.

Durante o processo de oxidação anódica o filme é formado rapidamente e a medida que a espessura do filme aumenta o campo elétrico aumenta até que, ao atingir um valor crítico, ocorre a ruptura dielétrica do filme óxido com a formação de pequenas faíscas luminosas em toda a superfície, favorecendo o crescimento da camada oxidada (YEROKHIN et al, 1999).

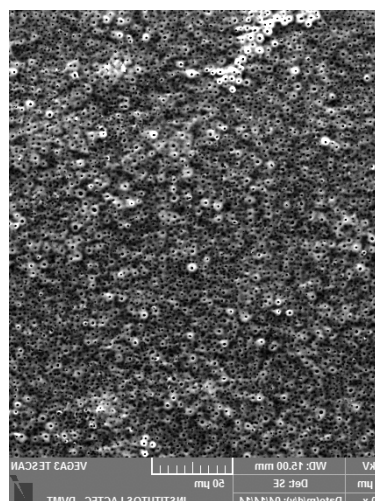
Pode-se observar uma estrutura com micro poros interconectados, com tamanho e distribuição uniforme dos poros. A morfologia para as diferentes ligas é muito similar, mostrando a presença de poros em formato arredondados, como os já encontrados por outros autores para o titânio oxidado.

As superfícies oxidadas apresentaram-se rugosas, conforme pode ser visto nas micrografias da FIGURA 14.

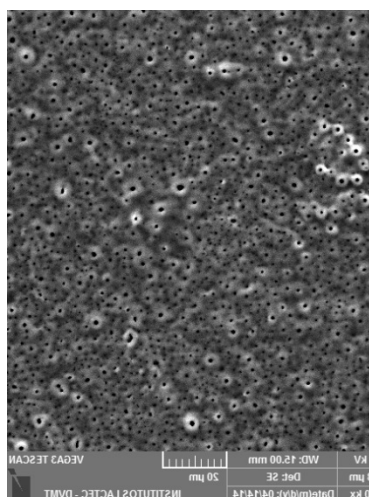
FIGURA 14 - MORFOLOGIA DAS SUPERFÍCIES DAS LIGAS DE TI-NB OXIDADAS: (A-C) TI-10%NB, (D-F) TI-20%NB, OBTIDAS EM DIFERENTES AUMENTOS.



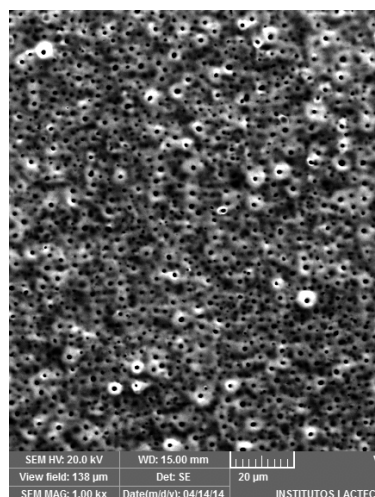
(a) 500X



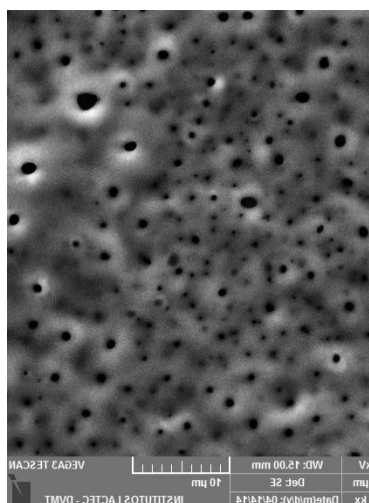
(d) 500X



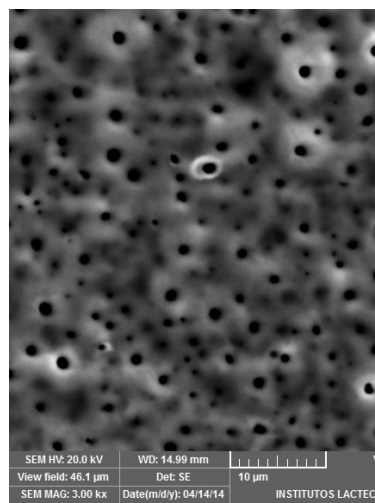
(b) 1000X



(e) 1000X



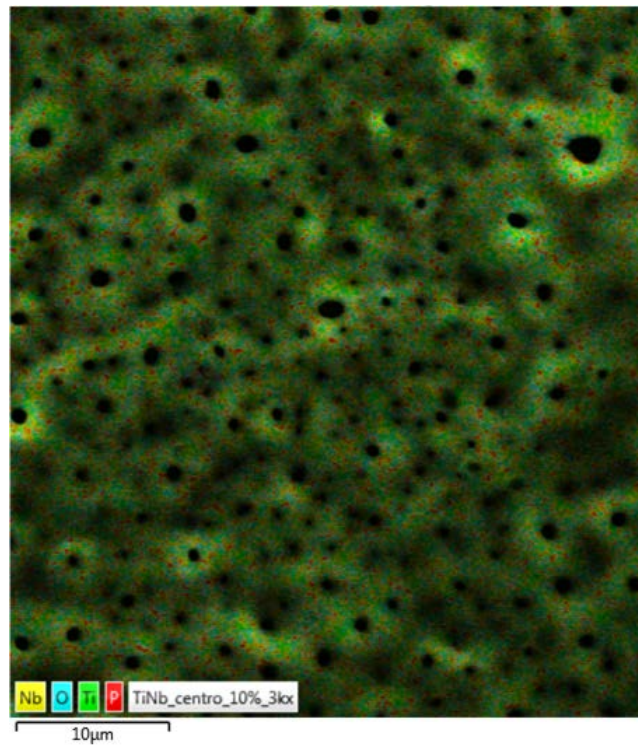
(c) 3000X



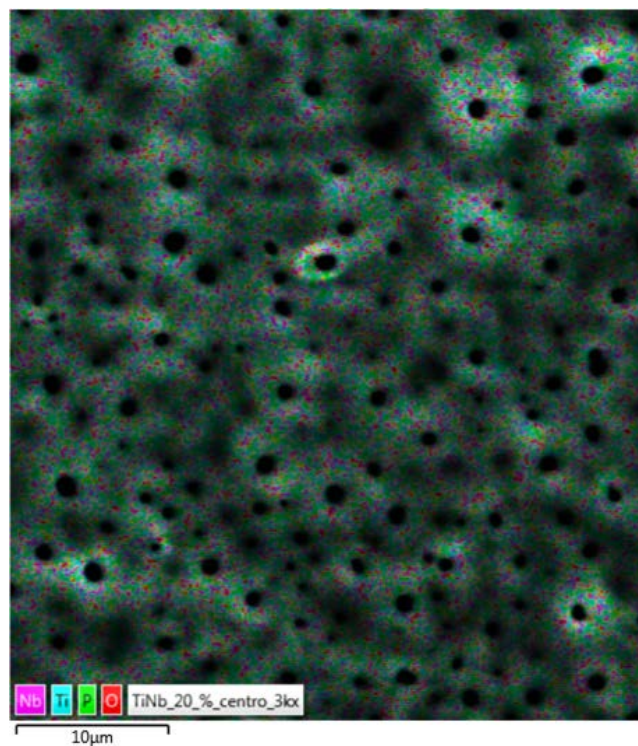
(f) 3000X

FONTE: O Autor (2013)

FIGURA 15 - MORFOLOGIA DOS FILMES ANÓDICOS EVIDENCIANDO OS ELEMENTOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DAS LIGAS TI-NB, IDENTIFICADOS POR EDS:
(A) TI-10%NB, (B) TI-20%NB.



(a) Ti 10%Nb



(b) Ti 20%Nb

FONTE: O Autor (2013)

Os elementos presentes no filme anódico estão identificados em diferentes cores na FIGURA 15. Através do mapa químico nota-se que o filme anódico está enriquecido com fósforo. Nota-se também a presença do O, além do Ti e Nb. Muitos trabalhos na literatura evidenciam a importância da presença de elementos como o P e Ca na superfície oxidada, no processo da osseointegração do osso/implante (UCHIDA et al., 2002; YANG et al., 2004; ZHAO et al., 2010 e KOKUBO et al., 2004).

Os valores médios da rugosidade e da espessura, determinados por medidas de perfilometria, em micrômetros, estão mostrados na TABELA 8.

TABELA 8: MEDIDAS DA RUGOSIDADE E ESPESSURA DAS AMOSTRAS OXIDADAS

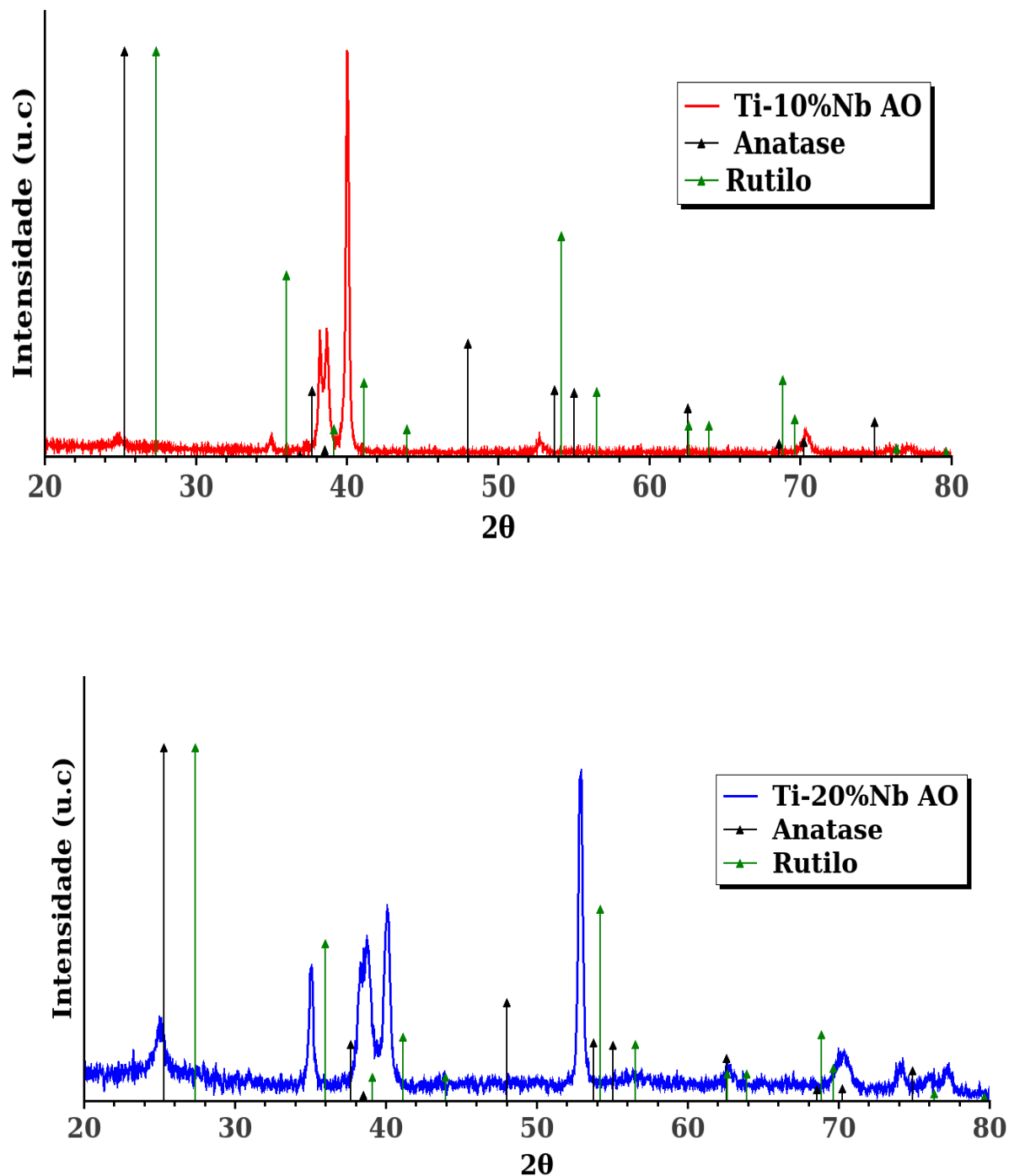
Superfície	Rugosidade, Ra (μm)	Espessura (μm)
Ti 10% Nb	0,19 \pm 0,02	4,1 \pm 0,6
Ti 20% Nb	0,23 \pm 0,02	2,3 \pm 0,3

FONTE: O Autor (2013)

A expressiva diferença na espessura das camadas de óxido pode ser causada pela maior presença de Nb na liga Ti-20%Nb, que pode levar a formação de uma quantidade mais significativa de pentóxido de Níbio (Nb_2O_5), que possui uma constante dielétrica maior do que os óxidos de titânio, para o TiO_2 , $\kappa \approx 2,4$ e para Nb_2O_5 , $\kappa \approx 41$. Como esta grandeza limita o crescimento dos filmes anódicos, sob potencial constante, isto poderia explicar a diferença nas espessuras (YOUNG, 1960).

Os resultados obtidos com a técnica de difração de raios X nas superfícies das ligas binária anodizadas estão mostrados na FIGURA 16. Na mesma FIGURA estão representados os picos referentes as fases anatase e rutilo do óxido de titânio. Fazendo uma análise desses difratograma é possível identificar a presença de um pico característico de fase anatase, de forma sutil, na liga Ti-10%Nb e mais acentuado na liga Ti-20%Nb.

FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DAS LIGAS DE TI-NB APÓS A ANODIZAÇÃO E DOS PICOS REFERENTES AS FASES ANATASE E RUTÍLIO DO ÓXIDO DE TITÂNIO.

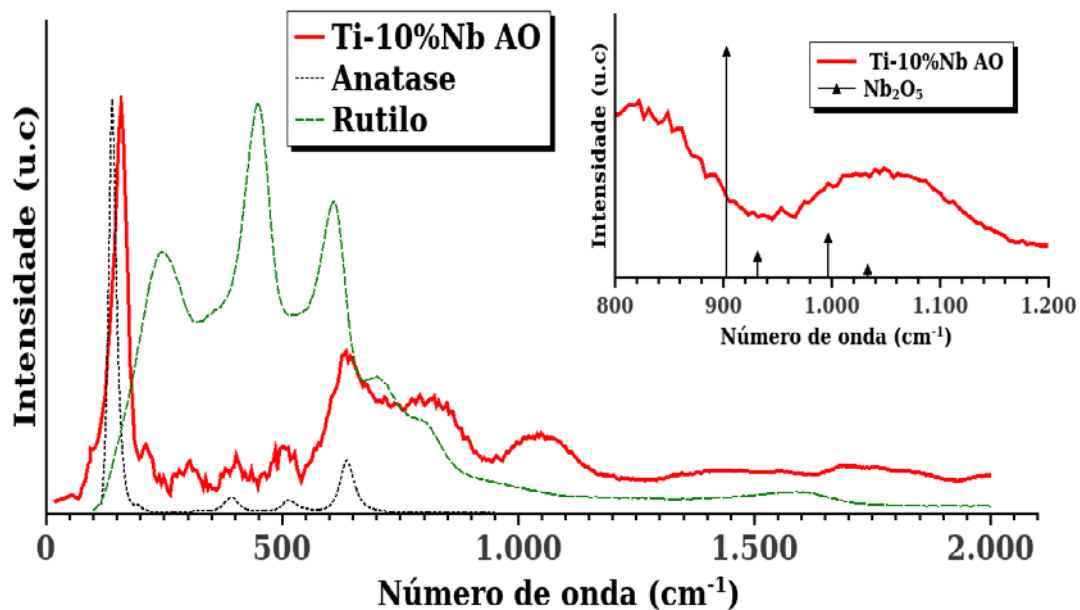


FONTE: O Autor (2013)

Como complementação dos resultados de difração de raios-x, os filmes anódicos das ligas foram analisados através da espectroscopia Raman e estão mostrados nas FIGURAS 17 e 18. Juntamente com os dados experimentais, foram

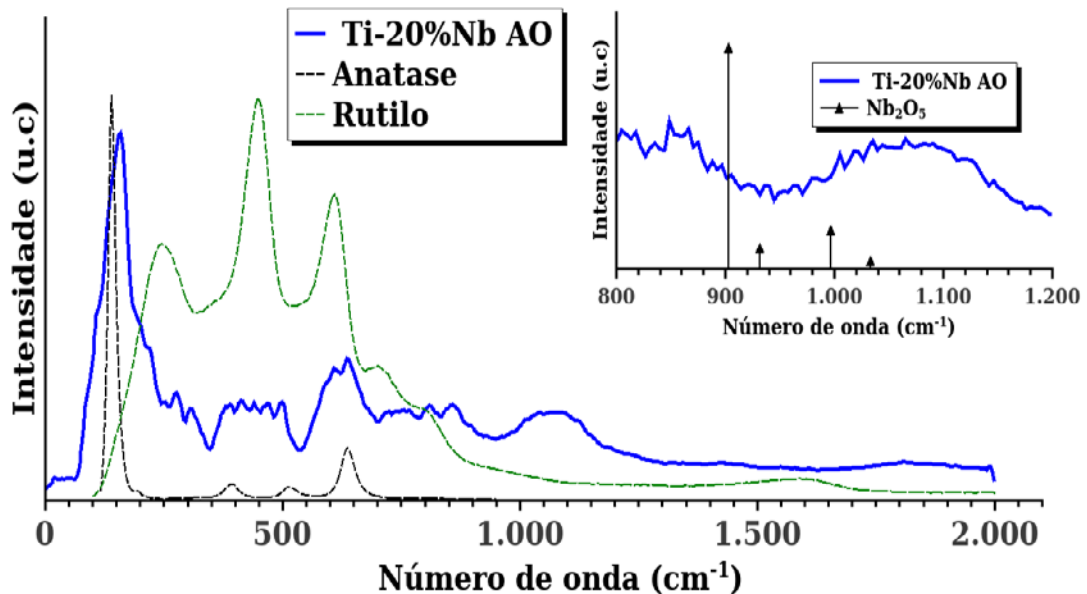
plotados os espectros de referência, das fases anatase e rutilo, disponibilizados on-line pelo projeto RRUFF. Ambas as superfícies apresentam o pico de anatase bem definido, pequena contribuição da fase rutilo e na região apresentada no detalhe, encontram-se contribuições dos modos vibracionais do Nb_2O_5 , em concordância com o trabalho de Bonadio (2011). O largo espectro dos picos pode ser causado pela não estequiometria da amostra, resultantes, por exemplo, da deficiência de oxigênio no filme anodizado, ou pelo confinamento dos fônons nas nanoestruturas (BERSANI, LOTTICI e DING, 1998; XU, ZHANG e YAN, 2001).

FIGURA 17 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS DE TI-10%NB ANODIZADAS EM ELETRÓLITO DE ÁCIDO FOSFÓRICO, 250V/60S.



FONTE: O Autor (2013)

FIGURA 18 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS TI-20%NB ANODIZADAS OBTIDAS EM ELETRÓLITO DE ÁCIDO FOSFÓRICO, 250V/60S.



FONTE: O Autor (2013)

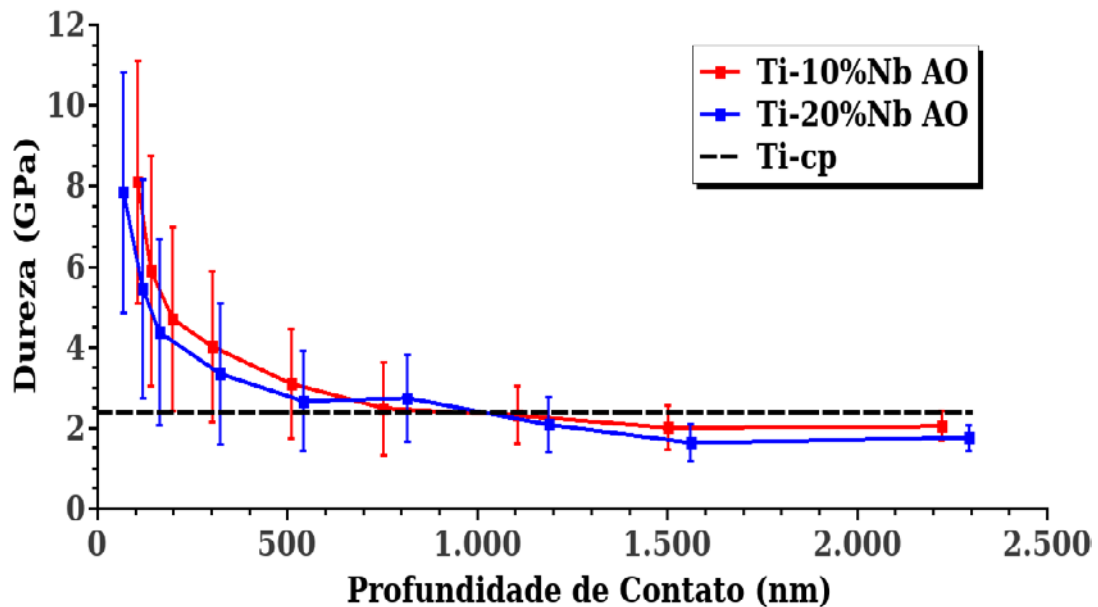
5.2.2 Propriedades mecânicas

Os valores das medidas de dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) em função da profundidade de penetração da ponta Berkovich, nas superfícies oxidadas das ligas Ti-Nb estão mostrados nas FIGURAS 19 e 20, respectivamente. Para comparação as figuras também apresentam dados do Ti-cp polido.

Observa-se que na superfície das ligas a barra de erro é grande. Isso ocorre devido a rugosidade superficial ou a possibilidade da ponta deslizar pela lateral de uma micro irregularidade. Indentações com cargas pequenas são mais influenciadas pela rugosidade da amostra. À medida que a carga aplicada aumenta, as barras de erro diminuem.

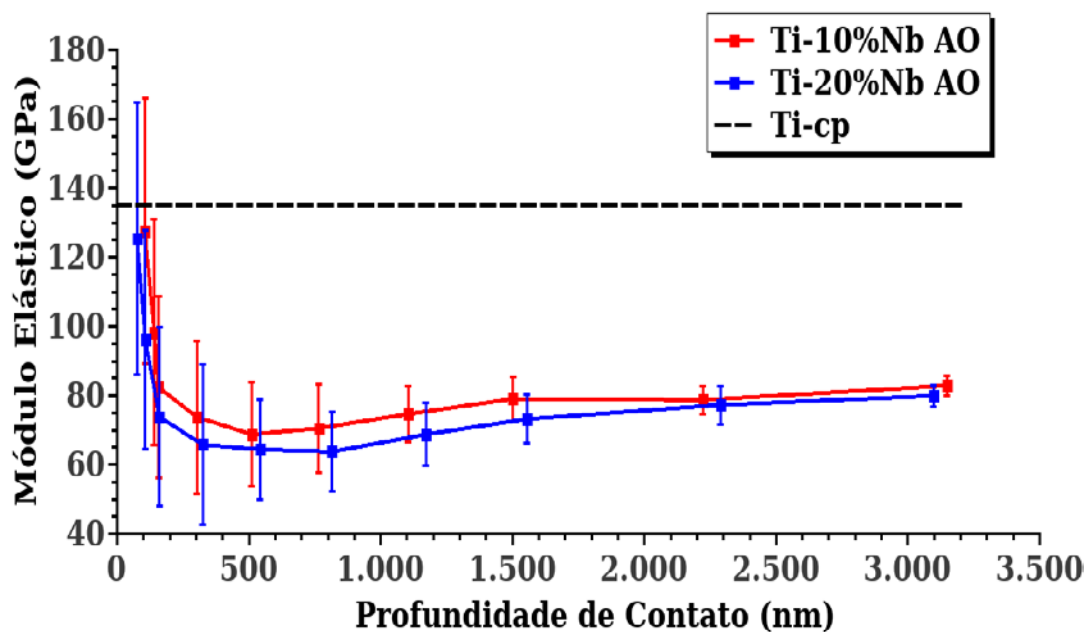
A linha pontilhada em preto na FIGURA 19 representa o valor determinado de H para o Ti-cp. Pode-se observar que a dureza inicialmente é mais alta para as ligas ($H_{10\%Nb} = 4,7$ GPa e $H_{20\%Nb} = 4,2$ GPa) para uma profundidade de contato de 200 nm em comparação com o valor medido para o Ti-cp. Foi considerada a profundidade de 200nm porque a partir de 10% da espessura do filme as medidas correspondem ao conjunto filme anódico mais substrato. Com o aumento da carga aplicada os valores tendem aos valores do Ti-cp.

FIGURA 19 - DUREZA EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO, OBTIDA PELA TÉCNICA DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA PARA DIFERENTES MATERIAIS APÓS OXIDAÇÃO ANÓDICA: TI-20%NB (CURVA AZUL), TI-10%NB (CURVA VERMELHA), TI (CURVA PRETA).



FONTE: O Autor (2013)

FIGURA 20 - MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CONTATO, OBTIDA PELA TÉCNICA DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA PARA DIFERENTES MATERIAIS APÓS OXIDAÇÃO ANÓDICA: TI-20%NB (CURVA AZUL), TI-10%NB (CURVA VERMELHA), TI (CURVA PRETA).



FONTE: O Autor (2013)

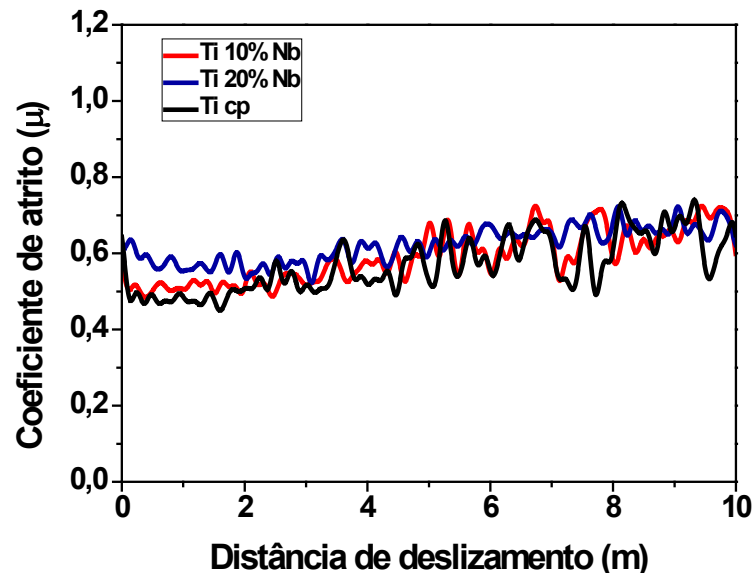
Comparando os valores do módulo elástico com os obtidos para as amostras anodizadas, observa-se uma redução no valor para ambos os conjuntos liga-substrato ($E_{10\%Nb}=80$ GPa e $E_{20\%Nb}=70$ GPa) para uma profundidade de contato de 200 nm. A partir dos 10% da espessura do filme ocorre a influência do substrato nas medidas, mas pode-se observar que mesmo assim os valores de E para o conjunto filme + substrato continuam menores do que os do Ti-cp e das ligas Ti-Nb. Aparentemente esses valores não foram afetados pelo teor de Nb na liga, pois são similares.

Esses resultados aqui apresentados são promissores uma vez que foi possível obter uma liga Ti-Nb, homogênea, com valores de H mais elevados e E mais baixos comparados com o Ti-cp. Após o tratamento superficial observou-se uma redução no módulo elástico das ligas e que o valor foi menor para a liga oxidada com teor de Nb mais elevado. Um módulo elástico mais próximo do valor do osso humano é desejável em implantes submetidos a solicitações mecânicas devido ao efeito da blindagem da tensão (stress shielding). As diferentes respostas do metal e do osso podem causar osteopenia e perda do implante, a longo prazo (GAFANIZ et al, 2006).

5.2.3 Tribologia

As FIGURAS 21 e 22 mostram os resultados obtidos para as medidas do coeficiente de atrito das diferentes superfícies estudadas neste trabalho, isto é, ligas originais com superfícies polidas e ligas submetidas ao tratamento superficial de oxidação anódica. Observando os resultados da FIGURA 21 verifica-se que o coeficiente de atrito do Ti-cp é similar ao das ligas binárias (em torno de 0,6). A liga com 20% de Nb se apresentou estável ao longo do teste, enquanto a liga com 10% de Nb e o Ti-cp apresentaram flutuações e comportamentos similares. Para ambas as superfícies inicialmente o valor de μ estava em torno de 0,5 e ao longo do ensaio se estabilizou em 0,6. XU LU et al (2009) realizaram testes similares para ligas de TiNb usando como contra corpo uma esfera de aço cromo. Para um teor de 10% de Nb encontraram o valor de μ em torno de 0,27 a 0,32 inicialmente e depois o valor estabilizou em 0.74 a 0.76. Com 20% de Nb o valor de μ se estabilizou em 0,79 a 0.90, valores finais superiores aos obtidos neste trabalho.

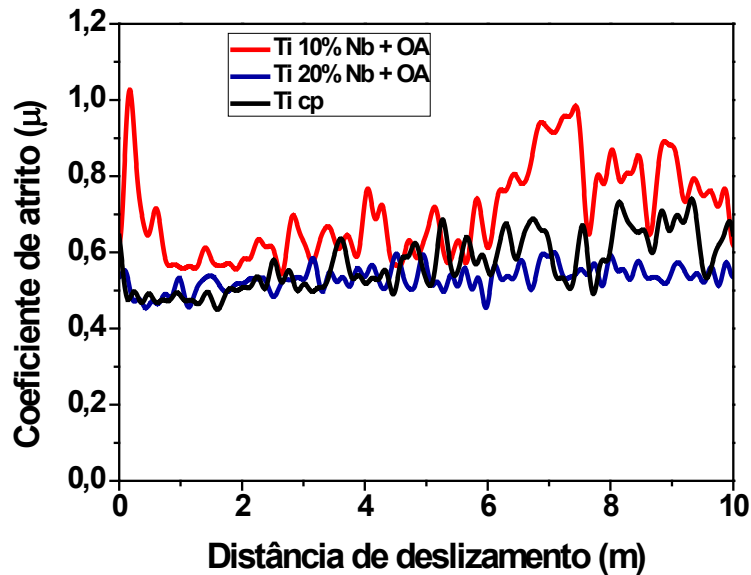
FIGURA 21 - VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO DAS SUPERFÍCIES POLIDAS DAS LIGAS TI-10%NB (CURVA VERMELHA), TI-20%NB (CURVA AZUL) E TI-CP (CURVA PRETA).



FONTE: O Autor (2013)

Após a oxidação anódica, a superfície da liga com 20% de Nb se comportou de forma similar a superfície sem tratamento, isto é, com poucas flutuações durante todo o ensaio, com o valor de μ mais baixo em torno 0,5 (FIGURA 22). A liga com 10% de Nb apresentou um valor mais elevado (em torno de 0,7) comparada com a liga com 20% de Nb (em torno de 0,5, cujo valor é superior ao da superfície original). Observa-se uma maior flutuação valor de μ , para a liga com 10% de Nb entre a distância de deslizamento de 6000mm até 8000mm. Essa variação se deve, provavelmente, a partículas que se desprenderam durante o teste e atuaram como um terceiro corpo, dificultando o movimento entre as superfícies deslizantes (superfície oxidada e a esfera de WC). Como análise final conclui-se que, apesar das flutuações nos valores do coeficiente de atrito, a superfície da liga com 10% de Nb oxidada se deslizando em relação a esfera de WC apresentou um valor de coeficiente de atrito levemente superior, comparado com a superfície da liga com 20% de Nb.

FIGURA 22 - COEFICIENTE DE ATRITO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO DAS SUPERFÍCIES ANODIZADAS DAS LIGAS TI-10% NB (CURVA VERMELHA), TI-20% NB (CURVA AZUL) E TI-CP POLIDO (CURVA PRETA).



FONTE: O Autor (2013)

A TABELA 9 apresenta os valores da taxa de desgaste das amostras de titânio, ligas Ti-10%Nb e Ti-20%Nb, com e sem oxidação e as FIGURAS 23 e 24, as imagens das trilhas após os testes de tribologia.

TABELA 9 - TAXA DE DESGASTE DO TI-CP, DAS LIGAS TI-NB POLIDAS E DAS LIGAS ANODIZADAS

Amostra	Taxa de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N/m}$)
Ti-cp	$1,06\text{E-}03 \pm 0,24\text{-}03$
Ti-10%Nb	$8,92\text{E-}04 \pm 0,70\text{E-}04$
Ti-20%Nb	$1,05\text{E-}03 \pm 0,25\text{-}03$
Ti-10%Nb AO	$5,96\text{E-}04 \pm 0,21\text{E-}05$
Ti-20%Nb AO	$1,01\text{E-}03 \pm 0,60\text{E-}04$

FONTE: O Autor (2013)

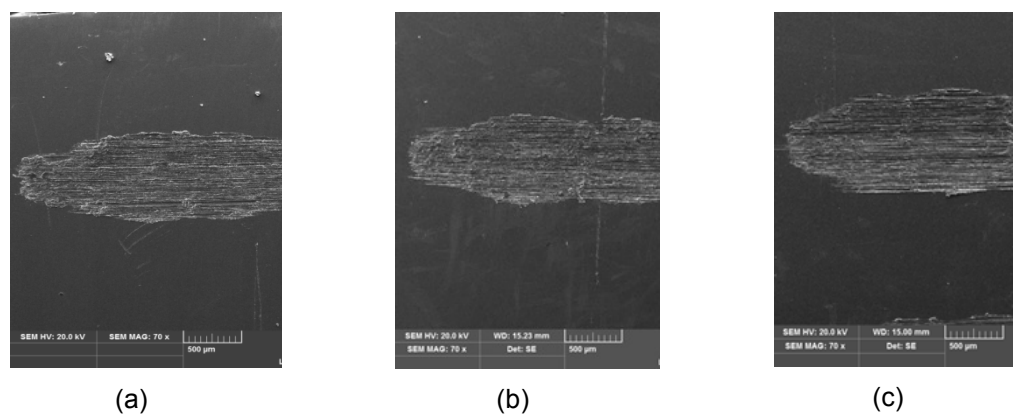
Os dados da TABELA 9 mostram que a taxa de desgaste para o Ti polido e a liga Ti-20%Nb são similares enquanto a liga Ti-10%Nb apresenta valores mais baixos, o que já era esperado devido a sua dureza mais elevada e aos valores de coeficiente de atrito obtidos. Após o tratamento de anodização, a superfície com 20% Nb exibe valores de taxa de desgaste mais elevados em comparação com a

outra liga, isto é, a liga com 10% de Nb apresenta os valores de taxa desgaste mais baixos.

Considerado que a taxa de desgaste está relacionada a liberação de detritos do implante no corpo humano, durante uma solicitação mecânica, que podem causar respostas celulares adversas, levando a inflamações, dor e eventual perda do implante (XU-LI et al, 2009) as características tribológicas das superfícies anodizadas obtidas neste trabalho acenam para a possibilidade da sua utilização para o uso como biomaterial.

A FIGURA 23 mostra as imagens da trilha de desgaste para as superfícies originais. Observam-se sulcos paralelos no interior das trilhas resultante do ensaio tribológico. Esses riscos são paralelos ao movimento relativo da superfície do material com a esfera (contra corpo). Esses riscos são evidências de desgaste abrasivo. O crescimento e a flutuação nos valores do coeficiente de atrito à medida que o ensaio progride pode ter ocorrido devido a presença de material particulado entre as superfícies deslizantes, amostra/esfera. A rugosidade superficial também pode ter contribuído para as flutuações nos valores de μ .

FIGURA 23 - IMAGENS DAS TRILHAS DE DESGASTE DO ENSAIO DE TRIBOLOGIA COM CARGA NORMAL DE 2N. (A) TI; (B) TI 10%NB; (C) TI 20%NB

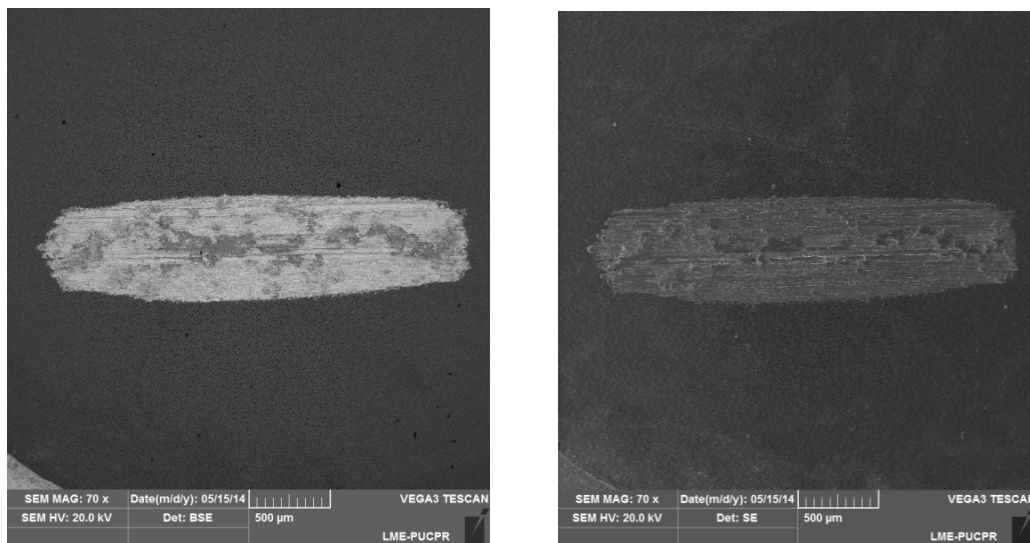


FONTE: O Autor (2013)

Do ponto de vista do desgaste, é importante que a superfície do implante possua dureza elevada para evitar que resíduos de abrasão sejam gerados no organismo durante os carregamentos funcionais. Deste modo, é importante associar baixo módulo de elasticidade com valores elevados de dureza.

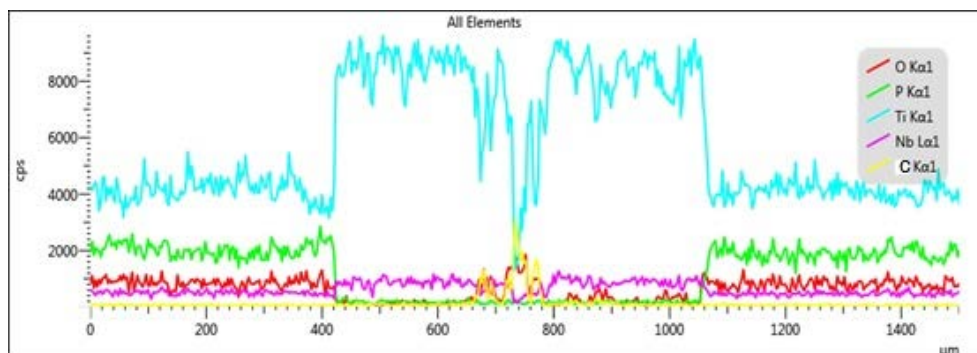
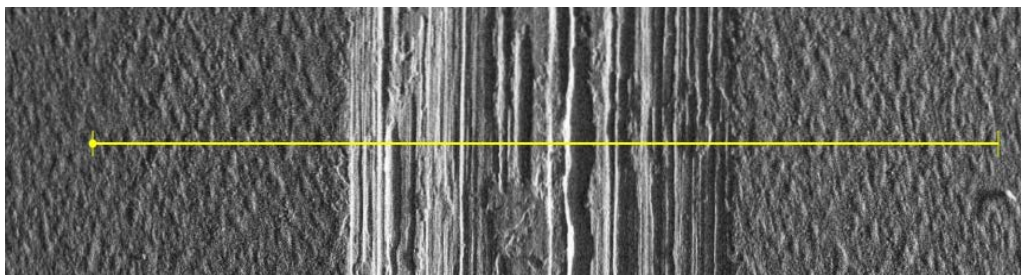
Nas FIGURAS 24 e 25 são apresentadas imagens da trilha de desgaste obtidas por elétrons secundários (a esquerda) e elétrons retroespalhados (a direita) para as ligas oxidadas com 10% e 20% de Nb, respectivamente. Foram feitas análise por EDS no interior da trilha de desgaste para verificar se o filme continuou aderido ao substrato após o teste tribológico (FIGURA 24c e FIGURA 25c).

FIGURA 24 - IMAGENS DAS TRILHAS DE DESGASTE DO ENSAIO DE TRIBOLOGIA COM CARGA NORMAL DE 2N NA SUPERFÍCIE DA LIGA TI 10%NB OXIDADA E ANÁLISE POR EDS NO INTERIOR DA TRILHA.



(a)

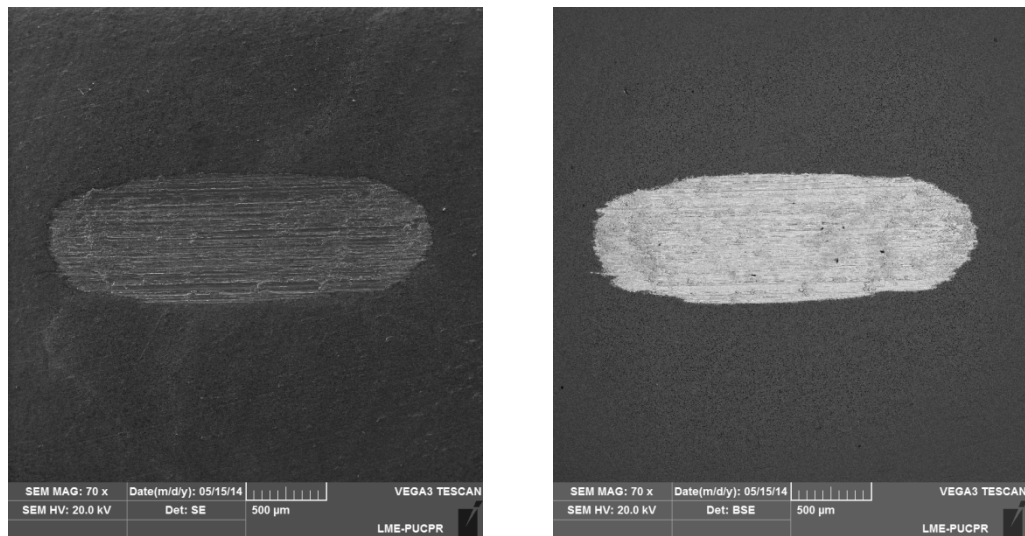
(b)



(c)

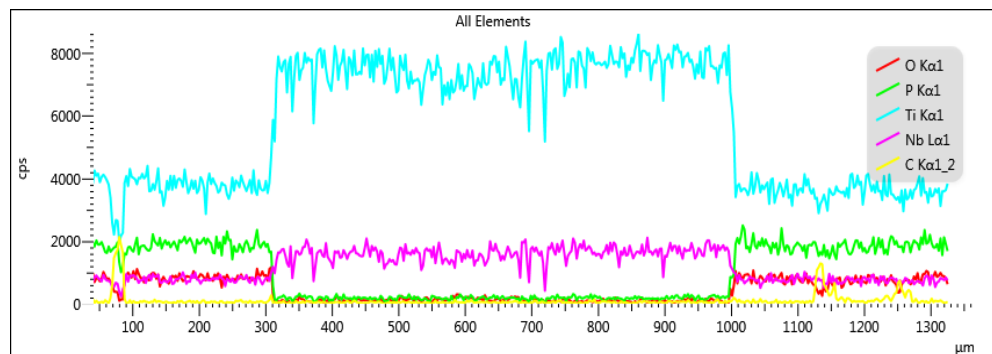
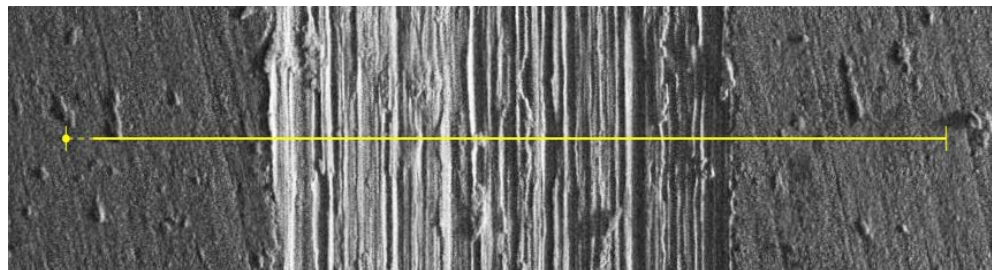
FONTE: O Autor (2013)

FIGURA 25 - IMAGENS DAS TRILHAS DE DESGASTE DO ENSAIO DE TRIBOLOGIA COM CARGA NORMAL DE 2N NA SUPERFÍCIE DA LIGA TI 20%NB OXIDADA E ANÁLISE POR EDS NO INTERIOR DA TRILHA.



(a)

(b)



(c)

FONTE: O Autor (2013)

Nas FIGURAS 24-a e 24-b observa-se que parte do filme ainda está aderida a superfície após o término do ensaio tribológico e na FIGURA 24-c (em vermelho) observa-se a presença do O, indicando presença do óxido de titânio na superfície, isto é, parte do filme ainda está aderida ao substrato. Na FIGURA 25-c (em vermelho) não há evidências desse elemento, indicando que todo o filme foi arrancado da superfície. Esses resultados estão de acordo com o fato que a maior taxa de desgaste ocorreu para a liga com teor mais elevado de Nb.

5.2.4 Testes de bioatividade *in vitro*

Os resultados dos testes de bioatividade *in vitro* para as liga Ti 10%Nb e Ti-20%Nb estão mostradas nas FIGURAS 26 e 27 juntamente com seus espectros de EDS (FIGURA 26e e FIGURA 27e), respectivamente.

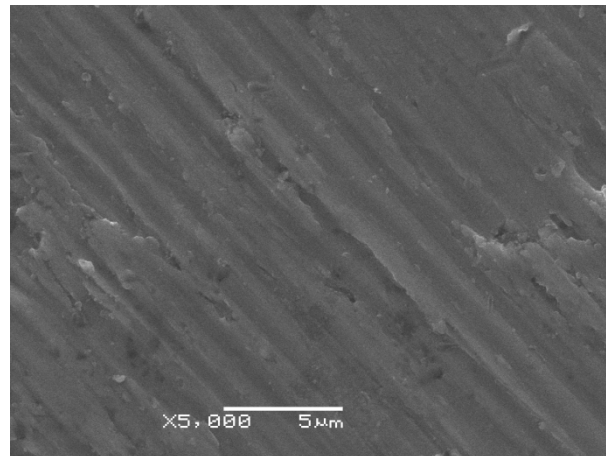
Após análise da superfície das ligas com microscopia eletrônica de varredura observa-se a formação de uma nova camada sobre a liga nas amostras Ti-10%Nb oxidadas. A superfície fica recoberta com uma camada formada por glóbulos brancos arredondados. Nas superfícies da liga Ti-20%Nb foi observada apenas a nucleação de pequenos precipitados sobre toda a superfície, com estrutura globular análoga a encontrada em Ti-10%Nb oxidada. Pela análise morfológica e espectro de EDS, que identificou a presença de Ca e P nas superfícies das ligas e, com base nos dados da literatura, pode-se dizer que esta nova camada corresponde a hidroxiapatita (HA) (KOKUBO, 1991; YANG et al, 2004 e SOARES et al, 2012). Para uma melhor análise desta nova camada, utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman, cujos resultados estão mostrados nas FIGURAS 28 e 29.

O espectro Raman das amostras Ti-10%Nb oxidadas submetidas ao tratamento de bioatividade apresenta um pico em 960 cm^{-1} , correspondente a hidróxiapatita (HA), entretanto esse pico não foi observado nas amostras Ti-20%Nb oxidada, condizendo com o observado nos ensaios de bioatividade, onde as imagens de MEV mostraram que a superfície Ti10%Nb estavam recobertas de HA enquanto pequenos aglomerados de HA foram observados na superfície com 20% de Nb.

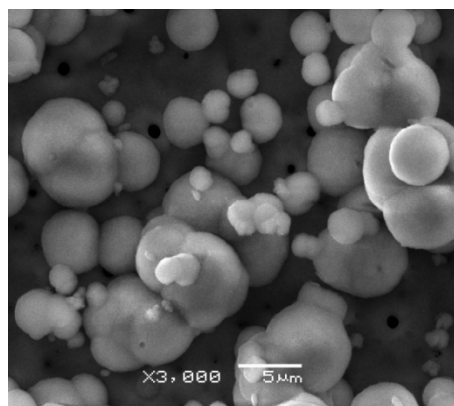
Em termos de rugosidade e fases presentes, não foram observadas diferenças significativas nas diferentes superfícies oxidadas, porém a espessura do

filme anódico apresenta uma diferença significativa entre as duas condições do substrato, a maior espessura dos filmes nas amostras Ti-10%Nb oxidado pode ter influenciado positivamente na nucleação de HA.

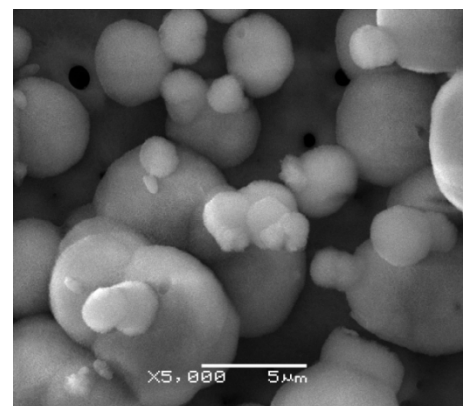
FIGURA 26 - SUPERFÍCIE DA LIGA COM 10% DE NB APÓS 30 DIAS DE IMERSÃO EM SBF. SUPERFÍCIE ORIGINAL - TI-CP (A), SUPERFÍCIE ANODIZADA (B) (C) (D) EM DIFERENTES AMPLIAÇÕES, EDS DO FILME ANÓDICO (E).



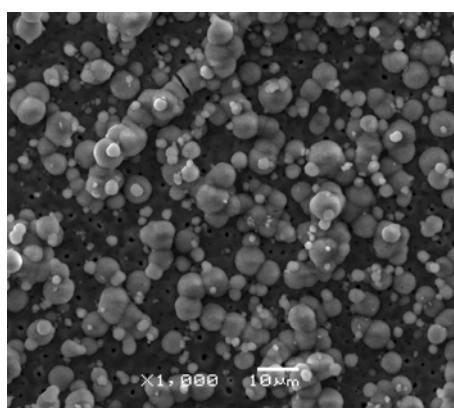
(a)



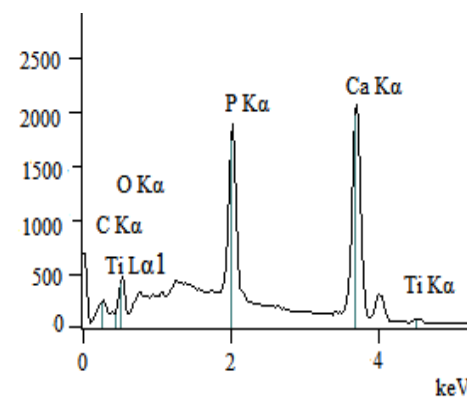
(b)



(c)



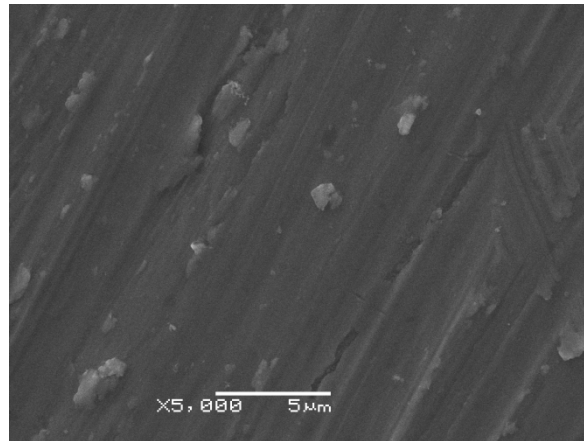
(d)



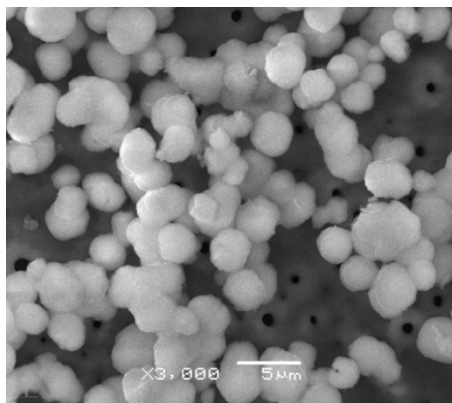
(e)

FONTE: O Autor (2013)

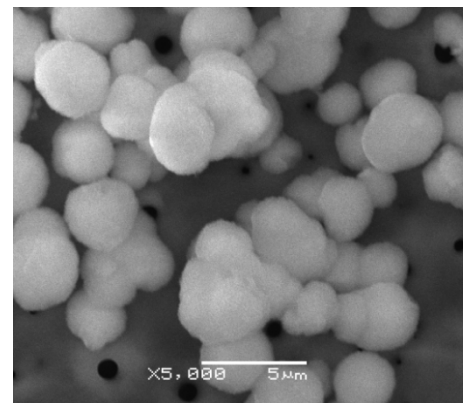
FIGURA 27 - SUPERFÍCIE DA LIGA COM 20% DE NB APÓS 30 DIAS DE IMERSÃO EM SBF. SUPERFÍCIE ORIGINAL - TI-CP (A), SUPERFÍCIE ANODIZADA (B) (C) (D) EM DIFERENTES AMPLIAÇÕES, EDS DO FILME ANÓDICO (E).



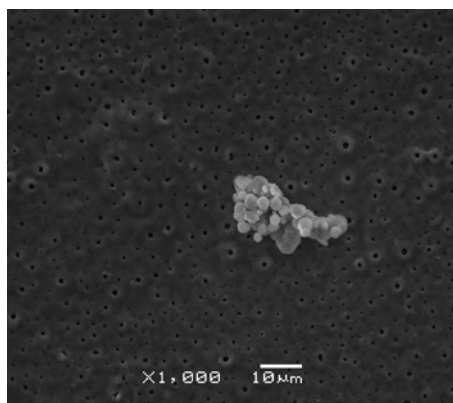
(a)



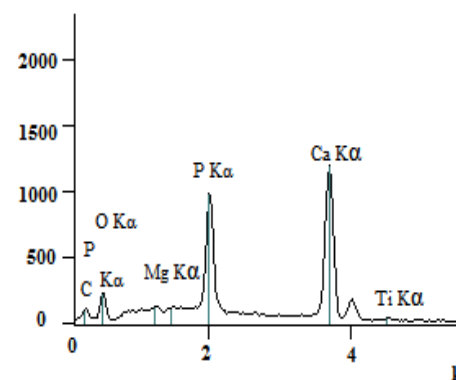
(b)



(c)



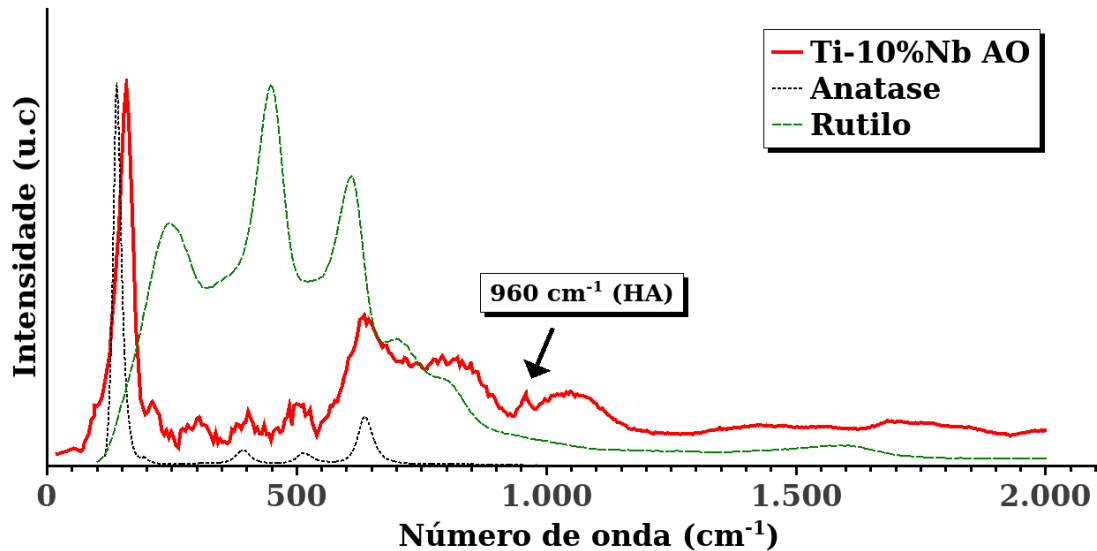
(d)



(e)

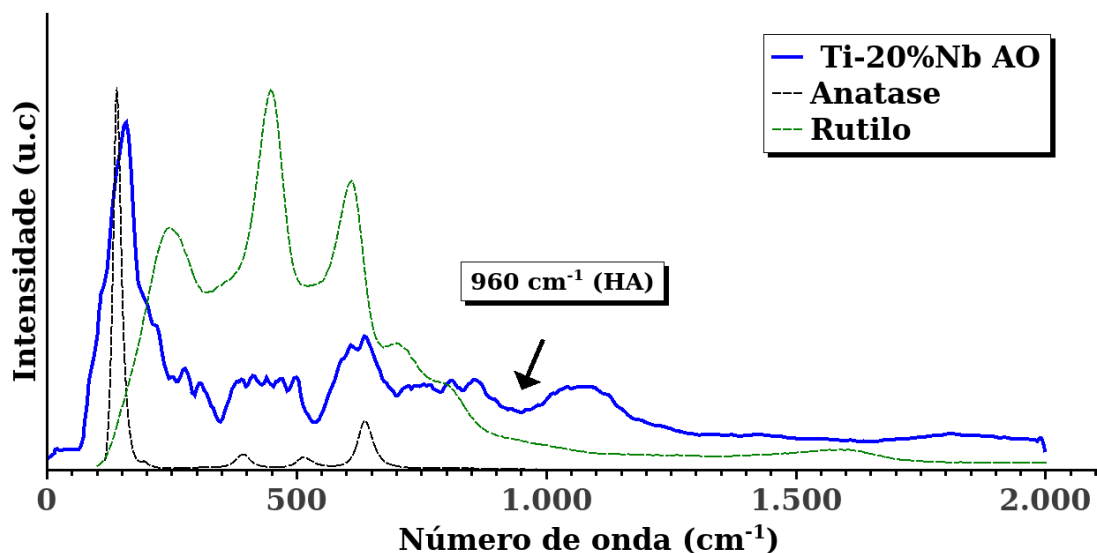
FONTE: O Autor (2013)

FIGURA 28 - ESPECTRO RAMAN DA LIGA DE TITÂNIO COM 10% DE NB OXIDADA APÓS IMERSÃO EM SBF DURANTE 30 DIAS . DETALHE DO PICO, INDICADO PELA SETA, QUE APARECE APÓS O TESTE DE BIOATIVIDADE IN VITRO.



FONTE: O Autor (2013)

FIGURA 29 - ESPECTRO RAMAN DA LIGA DE TITÂNIO COM 20% DE NB OXIDADA APÓS IMERSÃO EM SBF DURANTE 30 DIAS, NOTADAMENTE O PICO CARACTERÍSTICO DE HIDROXIAPATITA NÃO ESTÁ PRESENTE.



FONTE: O Autor (2013)

Nas superfícies de titânio oxidadas observou-se que a presença de grupos Ti-OH estão diretamente relacionados com a formação de apatita. Quando imerso

em SBF (pH = 7), a superfície apresenta-se carregada negativamente, induzindo a formação da apatita (KOKUBO et al, 2003). Como o filme anódico está enriquecido com fósforo, possivelmente sua presença pode também ter favorecido a formação da apatita.

Das análises feitas em todas as superfícies pode-se observar que a superfície da liga Ti-10%Nb oxidada parecer ter potencial para uso em implantes uma vez que o filme anódico apresenta os principais requisitos para um biomaterial: superfície enriquecida com fósforo, morfologia porosa, rugosidade da ordem de micrometros, elevada dureza e módulo de elasticidade mais próximo do osso em comparação com as demais superfícies, baixa taxa de desgaste e alto grau de bioatividade *in vitro*.

6 CONCLUSÃO

Nesta pesquisa estudou-se a liga de Ti e Nb nas concentrações de 10% e 20% em peso de Nb com o objetivo de caracterizar o comportamento mecânico e tribológico das mesmas após anodização, sob modo potencioestático.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir:

a) A estequiometria das amostras demonstrou que o material de partida (Ti e Nb nas concentrações de 10 e 20% em peso de Nb) estava totalmente homogeneizado e apresentava as concentrações adequadas dos seus elementos constituintes. Pode-se identificar que a liga de Ti 10%Nb apresentou estrutura em forma de agulhas, característica das fases α' e que a liga de Ti 20%Nb é constituída desta fase, em menor quantidade, e da fase β , identificadas por difração de raios-x.

Os testes de indentação instrumentada mostraram que as ligas Ti-Nb apresentaram valores de dureza mais elevados devido, provavelmente, a presença da fase martensítica e módulos de elasticidades mais baixos devido a adição do nióbio, conforme esperado.

Após a oxidação anódica houve a incorporação de oxigênio e fósforo no filme anódico. A morfologia e rugosidade das superfícies anodizadas foi similar para as duas ligas não indicando dependência com o teor de Nb enquanto a espessura do liga com 10% de Nb foi superior a liga de 20%.

A análise das propriedades mecânicas da superfície oxidada mostrou que ocorreu um aumento da dureza e diminuição do módulo de elasticidade em comparação as ligas apenas polidas, mas que os valores foram similares para as duas ligas indicando que a microestrutura inicial das ligas não influenciou no tratamento superficial.

O coeficiente de atrito das superfícies não foi afetado de forma significativa após o processo de oxidação anódica. Pode-se observar que as superfícies com 10% oxidadas apresentaram valores levemente superiores as demais superfícies e que a taxa de desgaste foi mais baixa para a liga oxidada.

A análise da superfície das ligas oxidadas após imersão em SBF durante 30 dias, usando MEV e EDS, mostrou que as duas superfícies apresentavam nucleação da apatita. No entanto a cinética de nucleação foi mais rápida para a liga contendo 10% de nióbio, pois a superfície ficou recoberta com uma camada de apatita, também identificada também por espectroscopia Raman.

Com base no exposto, pode-se concluir que a liga Ti-10%Nb anodizada apresenta características que a habilitam a tornar-se um promissor candidato a biomaterial.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificar a superfície das ligas com diferentes ácidos e observar a cinética de nucleação da apatita em SBF;
- Realizar testes de molhabilidade nas superfícies modificadas;
- Realizar testes *in vivo* com as superfícies modificadas;
- Obter nanotubos de óxido de titânio e de nióbio nas superfícies das ligas binárias e fazer a caracterização morfológica, mecânica, estrutural e de corrosão.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, DENNIA P. **Biocompatibilidade *in vitro* em amostras densas e porosas de titânio-35nióbio submetidas a tratamento biomimético.** Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós- Graduação em Iopatologia Bucal. 2011.
- AFONSO, C.R.M.; ALEIXO, G.T.; RAMIREZ, A.J.; CARAM, R. **Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants.** Materials Science and Engineering C, v. 27, p. 908-913, 2007.
- ALEIXO, G. T. **Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia De Materiais, 2006.
- ASM Internacional, **Metals Handbook: Corrosion.** Volume 13, 9th ed. Colorado, 1991.
- AXÉN, N.; HOGMARK, S.; JACOBSON, S. **Friction and wear measurement techniques.** In: BHUSHAN B. (Ed.). Modern tribology handbook. Volume one: Principles of tribology. Boca Ratón, USA: CRC Press, 2001.
- BANUMATHY, S., R. K. MANDAL, and A. K. SINGH. **Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys.** Journal of Applied Physics 106.9, 2009.
- BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, X.-Z. **Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO[sub 2] nanocrystals.** Applied Physics Letters, v. 72, n. 1, p. 73, 1998.
- BONADIO, T. G. M; **Estudos dos compósitos TiO2-Hidroxiapatita e Nb2O5-Hidroxiapatita: Comportamento físico-mecânico , estrutural e de bioatividade,** Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Maringá – Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.
- BÖNISCH, M, CALIN, M, VAN HUMBEECK J., SKROTZKI, W, ECKERT, J., **Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti-Nb alloys,** Materials Science and Engineering C 48, S. 511-520. 2015.
- BRÅNEMARK, P. I., ZARB, G. A.; ALBREKTSSON,T., **Introduction to osseointegration.** In: Tissue integrated prostheses. Osseointegration in clinical dentistry, Chicago, Quintessence, p. 1-6. 1985.
- BRUNETTE, D. M.; TENGVALL, P.; TEXTOR, M.; THOMSEN, P. **Titanium in medicine,** Springer, p.232, 2001.
- CALIN M.; HELTH, A.; GUTIERREZ MORENO JJ; BÖNISCH M; BRACKMANN V; GIEBELER L, GEMMING T, LEKKA CE, GEBERT A, SCHNETTLER R, ECKERT J. **Elastic softening of β -type Ti-Nb alloys by indium (In) additions.** Mech Behav Biomed Mater. Nov; 39:162-74. 2014.

CALLISTER J., WILLIAM D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 7ª edição, LTC., 2008.

CARLOS, A.; HERRERA, A.; FÍSICO-QUÍMICA, D. DE; et al. **Fosfatos de Cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos**. Química Nova, v. 33, n. 6, p. 1352–1358, 2010.

CAMILO, J. R.; MASET, A. L.; ROLLO, J. M. D. A. **Biomateriais aplicados em derivação ventrículo-peritoneal**. Anais do Congresso Latino Americano de Órgão Artificiais e Biomateriais, 2012.

CASAGRANDE, J., **Estudos das propriedades mecânicas da liga de Ti-Nb sinterizada para aplicação na área médica**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

CHEN, Q. e THOUAS, G. A. **Metallic implant biomaterials**. Mater. Sci. Eng. R Reports 87, 1–57, 2015.

CHEN, Z.X.; TAKAO, W.X.; MATSUBARA, T.; REN, L.M. **Surface characteristics and in vitro biocompatibility of titanium anodized in a phosphoric acid solution at different voltages**. Biomedical Materials 4, 2009.

CHOE, HAN-CHEOL. **Nanotube and Micropore of Ti Alloy Systems for Biocompatibility**. Materials Science Forum Vols. 654-656. pp 2061-2064. 2010.

CORRÊA, M. E. C. **Processamento e caracterização mecânica da liga à base de titânio (Ti-7,5Mo) para confecção de prótese ortopédica**. 58 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.

CREMASCO, A. **Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de Ligas Ti-35Nb Aplicadas como Biomaterial**, 2008 Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) UNICAMP, Campinas, 2008.

CUI, X.; KIM, H.M.; KAWASHITA, M.; WANG, L.; XIONG, T.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. **Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation**. Dental Materials, 25, p. 80-86, 2009.

DAVIS, J. R. e INTERNATIONAL, A. S. M. **Handbook of Materials for Medical Devices**. ASM International, 2003.

De SOUZA, G. B., LIMA, G. G., KUROMOTO, N. K., SOARES, P. C., LEPIENSKI, C.M., FOERSTER, C. E., MIKOWSKI, A., **Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers**, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 4, July, p. 796-806, 2011.

DOWNS, B. **RRUFF project**. Disponível em: <rruff.info>, [s.d.]

GAFANIZ, A.; CARAPETO, A.; LOPES, G. **Análise da adaptação óssea e distribuição de tensões num femur proximal na presença de implantes**. Instituto superior técnico - Universidade Técnica de Lisboa, 2006.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. **Ti based biomaterial, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review**. Progress in Materials Science, v. 54, p. 397–425, 2009.

GUASTALDI, A. C., APARECIDA, A. H., **Fosfatos de Cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos**. Química Nova, 33, n. 6, p. 1352–1358, 2010.

HABAZAKI, H., UOZUMI, M., KONNO, H. et al. **Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys**, *Corrosion Science*, v. 45, pp 2063-2073, 2003.

HELENA, M.; LOPES; KARAN, F. C. **Ortopedia : origem histórica , o ensino no Brasil e estudos metodológicos pelo mundo**. Scientia Medica, v. 15, 2005.

HEON-SEOK, H., CHANG-WHE, K., YOUNG-JUM, L., MYUG-JOO, K. **Surface characteristics of anodic oxidized titanium according to the pore size**, *J. Korean Acad. Prosthodont*, v.44, n.3, pp.343-357, Jan. 2006.

HIGNETT B., ANDREW T. C., DOWNING W., DUWELL E. J., BELANGER J., TULINSKI E. H., **Surface cleaning, finishing and coating**, in: J of Materials Science, pp. 107–127, 1987.

JANG et. al. **Electrochemical characteristics of nanotubes formed on Ti–Nb alloys**, *Thin Solid Films*, 517, 5038–5043, 2009.

KAWACHI, E.; BERTRAN, C.; REIS, R. R.; ALVES, O. D. **Bioceramics: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar**. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 518–522, 2000.

KOKUBO, M .T., **Bioactive glass-ceramics: properties and applications**, *Biomaterials*, 12, p. 155-63, 1991.

KOKUBO, T., KIM, H.; KAWASHITA, M. **Novel bioactive materials with different mechanical properties**, *Biomaterials* 24, 2161-2175, 2003.

KOKUBO, T.; KIM, H.; KAWASHITA, M.; NAKAMURA, T.; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15, 99-107, 2004.

KOKUBO, T., TAKADAMA, H. **“How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”** *Biomaterials*, v.27, n.15, pp. 2907 - 2915, May, 2006.

KORKUSUZ, P.; KORKUSUZ F.; **Hard Tissue – Biomaterial Interactions**, IN:YASZEMSKI M. J. ET. AL. (Ed) *Biomaterials In Orthopedics*, Marcel Dekker, p. 1-40, 2004.

KUO. P. C-H.; HSIN-HUA CHOU, YUN-HO LIN, PEI-WEN PENG, KENG-LIANG OU, AND WOAN-RUOH LEE; **Effects of Surface Functionalization on the**

Nanostructure and Biomechanical Properties of Binary Titanium-Niobium Alloys J. Electrochem. Soc. 159(5): E103-E107, 2012.

KUROMOTO, N. K., SATO, H. H., VALERIO, D. T., KURODA, P.A.B., SCHEID, A., GRANDINI, C. R., LEPIENSKI, C. M., **Elastic modulus of oxidized Ti-Nb alloys**, TMS 2015 -144 Annual meeting and exhibition, 2015, Orlando, TMS 2015 Annual meeting Supplemental Proceedings. v.1. p.535 - 541, 2015.

KUROMOTO, N. K.; R.A. SIMÃO; G. A. SOARES . **Titanium Oxide Films Produced on Commercially Pure Titanium by Anodic Oxidation with Different Voltages**. Materials Characterization, v. 58, p. 114-121, 2007.

LALEH, M.; KARGAR, F. **Formation of high bioactive nanoporous titania film by hybrid surface mechanical attrition treatment**. Materials Letters, v. 65, n. 14, p. 2295-2298, 2011.

LAMOTTE, A.; DE MOURA, L. N.; NISHIKAWA, T. S. P. **Processo Kroll – btenção de Titânio e Zircônio Metálico**. São Paulo, SP, Brasil, 2011.

LEE, C.M, JU,C.P, CHERN,L.J.H **Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys**, Journal of Oral Rehabilitation, 29, p. 314-322, 2002.

LENNOX, D. W., SCHOFIELD, B. H., MCDONALD, D. F. e Riley, L. H. **A histologic comparison of aseptic loosening of cemented, press-fit, and biologic ingrowth prostheses**. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 171–91, 1987.

LIMA, G. G., **Propriedades mecânicas e de bioatividade de filmes anódicos de titânio, contendo íons de Ca e P, submetidos a tratamentos térmicos e hidrotérmicos**. PGMEC - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná. 2012.

LIU S., YANG X., CUI Z., ZHU S.,WEI Q., **One-step synthesis of petal-like apatite/titania composite coating on a titanium by micro-arc oxidation**, Materials Letters 65, 1041– 1044, 2011.

LIU X, CHU PK, DING C., **Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications**, *Materials Science and Engineering: R*, v.47 pp. 49-121, Dec. 2004.

LOMBARDI, A. V., MALLORY, T. H., VAUGHN, B. K. e DROUILLARD, P. **Aseptic loosening in total hip arthroplasty secondary to osteolysis induced by wear debris from titanium-alloy modular femoral heads**. *J. Bone Jt. Surg. - Ser. A* **71**, 1337–1342, 1989.

MAIA, M.; KLEIN, E.S.; MONJE, T.V.; PAGLIOSA, C. **Reconstrução da estrutura facial por biomateriais:revisão de literatura**, Ver. Bras. Cir. Plást., 25(3): 566-572, 2010.

MANTE F.K., BARAN, G.R. LUCAS B, **Nanoindentation studies of titanium single crystals**, Biomaterials, 20, 1999.

MELO, P. J. **Formação e caracterização de óxidos crescidos anodicamente sobre Ti e Ti6Al4V.** tese para obtenção do título de doutor em engenharia- Porto Alegre, 2003.

METIKOŠ-HUKOVIC, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. **The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution.** *Biomaterials*, v. 24, p.3765–3775, 2003.

NARAYANAN, R., MUKHERJEE, P. e SESHADRI, S.K. **Synthesis, corrosion and wear of anodic oxide coatings on Ti-6Al-4V.** *J Mater Sci Mater Med*, May;18(5):779-86. Epub 2006 Dec 2, 2007.

OLIVER WC, PHARR GM. **Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology.** *J. Mater. Res.*;19:3–20, 2004.

PAPAGEORGIOU, I. et al. **Macrophages detoxify the genotoxic and cytotoxic effects of surgical cobalt chrome alloy particles but not quartz particles on human cells in vitro.** *Mutat. Res.* **643**, 11–9, 2008.

PARK, Y.-J.; SHIN, K.-H.; et al. **Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate.** *Applied Surface Science*, v. 253, n. 4, p.6013–6018, 2007.

PARK,T., CHOE, H., BRANTLEY, W.A., **Bioactivity evaluation of porous TiO₂ surface formed on titanium in mixed electrolyte by spark anodization,** *Surface and Coatings Technology*, v.235, p. 706-713, 2013.

PETKOVIĆ, M. STOJADINOVIĆ, S., VASILIC, R., BELČA, I. NEDIĆ, Z. KASALICA, B., MIOČ, U.B., **Preparation of silicate tungsten bronzes on aluminum by plasma electrolytic oxidation process in 12-tungstosilicic acid,** *Applied Surface Science*, Volume 257, Issue 22, 1 Setembro, 2011.

RADI, POLYANA ALVES ET AL **Tribologia: Conceitos e aplicações.** Anais do 13^o Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA / 2007 Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil, Outubro, 01 a 04, 2007.

SANTOS, A. **Produção de filmes de óxidos de titânio por oxidação anódica a microarco.** Dissertação ao mestrado-COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS JÚNIOR, E. ; KUROMOTO, N. K. ; G. A. SOARES . **Mechanical properties of titania films used as biomaterials.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 102, p. 92-97, 2007.

SCHNEIDER, S. G. **Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial.** Tese apresentada ao grau de doutor em ciências na área de tecnologia nuclear-aplicações, 2001.

SCHWEIZER, A., RIEDE, U., MAURER, T. B. e Ochsner, P. E. **Ten-year follow-up of primary straight-stem prosthesis (MEM) made of titanium or cobalt chromium alloy.** *Arch. Orthop. Trauma Surg.* **123**, 353–6, 2003.

SEO, M., KURATA, Y. **Nano-mechano-electrochemical properties of passive titanium surfaces evaluated by in-situ nano-indentation and nano-scratching,** *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 3221-3228, 2003.

SILVA, L. M., **Influencia da dopagem com oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas Ti-5%pNi e Ti-10%pNb.** Dissertação ao programa de pós graduação em ciências e tecnologia em materiais da UNESP ao título de mestre sob orientação do prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, 2010.

SILVA, L. M. **Efeito de Elementos Intersticiais nas Propriedades Mecânicas, Corrosão e Biocompatibilidade de Ligas Ti-Nb.** Tese ao programa de pós graduação em ciências e tecnologia em materiais da UNESP ao título de Doutor sob orientação do prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, 2014.

SONG, H.J., PARK, S.H., JEONG, S.H., PARK, Y.J., **Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes,** *Journal of Materials Processing Technology*, v.209, n.2, p. 864-870, Jan. 2009.

SOARES P., LAURINDO C. A. H., TORRES R., KUROMOTO N. K., PEITL O., ZANOTTO E. D., **Effect of a bioactive glass-ceramic on the apatite nucleation on titanium surface modified by micro-arc oxidation,** *Surface e Coatings Technology* 206, p.4601–4605, 2012.

SOARES JUNIOR, P. C. ; MIKOWISKI, A. ; LEPIENSKI, C. M. ; SANTOS JÚNIOR, E. ; G. A. SOARES ; SWINKA FILHO, V. ; KUROMOTO, N. K., **Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation.** *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, v. 84b, p. 524-530, 2008.

SOUZA, G.B.; LIMA G. G.; KUROMOTO N. K.; LIPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; MIKOWSKI A.; SOARES P.; **Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers,** *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 4, 2011.

SUL, Y.T., JOHANSSO

SHAPIRA, L.; KLINGER, A.; TADIR, A.; WILENSKY, A.; HALABI, A. **Effect of a niobium-containing titanium alloy on osteoblast behavior in culture.** *Clinical Oral Implants Research*, v. 20, p. 578-582, 2009.

SUMITA, M., HANAWA, T., OHNISHI, I. e YONEYAMA, T. **Comprehensive Structural Integrity. Compr. Struct. Integr.** 131–167. doi:10.1016/B0-08-043749-4/09143-6. Elsevier, 2003.

TANG, X., AHMED, T., RACK, H. J., **Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys,** *Journal of Materials Science*, V. 35, p. 1805 – 1811, 2000.

TAKADAMA, H, KIM, HM, KOKUBO, T, NAKAMURA, T., **XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti–6Al–4V alloy in simulated body fluid.** *Sci Tech Adv Mater*, v.2, n.2, pp.389–96, 2001.

UCHIDA M, KIM HM, KOKUBO T, FUJIBAYASHI S, NAKAMURA T. **Effect of water treatment on the apatite-forming ability of NaOH-treated titanium metal.**, *J Biomed Mater Res.*;63(5):522-30, 2002.

VANDROVCOVA M, JIRKA I, NOVOTNA K, LISA V, FRANK O, ET AL. **Interaction of Human Osteoblast-Like Saos-2 and MG-63 Cells with Thermally Oxidized Surfaces of a Titanium-Niobium Alloy.** *PLoS ONE* 9(6): e100475. doi:10.1371/journal.pone.0100475. 2014.

VAZ, ANA PAULA. **Morfologia Dos Revestimentos De Titânio.** Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Mecânica, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. 2007.

VENUGOPAL, A. Rajiv PANDA, Sushant MANWATKAR, K. SREEKUMAR, L. RAMA KRISHNA, G. SUNDARARAJAN, **Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution,** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 22, Issue 3, March 2012.

WANG, Y. B; ZHENG, Y. F **Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti–16Nb shape memory alloy as potential biomaterial.** *Materials Letters*, V. 63, p.1293–1295, 2009.

WANG, X. J.; LI, Y. C.; LIN, J. G.; YAMADA, Y.; HODGSON, P. D.; WEN, C. E. **In vitro bioactivity evaluation of titanium and niobium metals with different surface morphologies.** *Acta Biomaterialia* 4, p. 1530 –1535, 2008.

XIONG T. Y., CUI X., KIM H. N., KAWASHITA M., KOKUBO T., WU J., JIN H., NAKAMURA T., **Effect of Surface Morphology and Crystal Structure on Bioactivity of Titania Films Formed on Titanium Metal via Anodic Oxidation in Sulfuric Acid Solution,** *Key Engineering Materials*, (Volumes 254 - 256), *Bioceramics* 16, 2009.

XU LI, J. XIAO, S., TIAN. J. CHEN, Y., HUANG Y., **Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses,** *Transactins od Nonferrous Metals Society of China*, 19, s639-s644, 2009.

XU, C. Y.; ZHANG, P. X.; YAN, L. **Blue shift of Raman peak from coated TiO 2 nanoparticles.** p. 862–865, 2001.

YANG, B.; UCHIDA,M.; KIM,H.M.; ZHANG,X. **Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment.** *Biomaterials* 25, 2004.

YASZEMSKI M. J. et. al. (ed) **Biomaterials in Orthopedics**, Marcel Dekker, 2004.

YEROKHIN, A. L., NIE, X., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., et al. **Plasma electrolysis for surface engineering**, Surface e Coating Technology, v. 122, p. 73-93, 1999.

YOUNG, L., **Anodic oxide films on niobium: thickness, dielectric constant, dispersion, reflection minima, formation field strength, and surface area**, Canadian Journal of Chemistry 38.7 p. 1141-1147, 1960.

ZHAO D., CHANG K., EBEL T., QIAN M., WILLUMEIT R., YAN M., PYCZAK F. **Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti-Nb binary alloys as biomedical material**, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 28, p. 171-182, 2013.

ZHAO, Y., XIONG, T., HUANG, W. **Effect of heat treatment on bioactivity of anodic titania films**. Applied Surface Science, 256(10), 2010.

ZHU, X., KIM, K.H., JEONG, Y., **Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial**, *Biomaterials*, v.22, n.16, p. 2199-2206, 2001.